

Lokalisierung von Adsorptionsplätzen im Wirt/Gast-System Thionin in Zeolith NaY

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur
Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs
genehmigte

Dissertation

vorgelegt von
Diplom-Ingenieur

Marco Müller

aus Braunschweig

Berichterstatter:	Professor Dr. J. Brickmann
Mitberichterstatter:	Professor Dr. H. Fueß
Tag der Einreichung:	05. Oktober 2000
Tag der mündlichen Prüfung:	13. November 2000

Darmstadt 2000

D17

Für Jutta

*The Road goes ever on and on
Down from the door where it began.
Now far ahead the Road has gone,
And I must follow, if I can,
Pursuing it with eager feet,
Until it joins some larger way
Where many paths and errands meet.
And whither then ? I cannot say.*

J. R. R. Tolkien

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Physikalische Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Prof. Dr. J. Brickmann in der Zeit von Oktober 1995 bis Oktober 2000 durchgeführt.

Teile dieser Arbeit sind in der folgenden Publikation veröffentlicht:

M. Müller, H.-J. Bär, S. M. Kast und J. Brickmann, „Ab initio localisation of adsorption sites in guest/host systems: application to the system thionine in zeolite NaY“, *Chem. Phys. Letters*, **311**, 485-490 (1999).

Danksagung

Ich danke:

Prof. Dr. J. Brickmann für seine stetige Unterstützung und für die mir gewährte Entfaltungsfreiheit.

Stefan für zahllose Diskussionen und Anregungen jedweder Art, für seine Ermunterungen und seine sachliche und offene Kritik.

Hans-Jürgen für informelle, stets lehrreiche Diskussionen über formale Aspekte der Computerchemie.

Robert für viele gemeinsame Aktivitäten und dafür, daß er mich auf eine aufregende Programmiersprache aufmerksam gemacht hat.

Bernd, Friedemann und Dirk für die interessanten Gespräche und Diskussionen über fachliche und außerfachliche Themen.

Holger Schmelzeisen für sein Interesse am Fortgang der Arbeit und viele freundschaftliche Gespräche.

Gerhard Schrimpf und Thomas Mosell für die Unterstützung bei der Einarbeitung in das Gebiet der Computersimulationen an Zeolithen.

Udo für das Überlassen seines Molekulardynamikcodes.

Horst und Matthias für ihre Hilfs- und Diskussionsbereitschaft in computertechnischen Fragen.

Allen Mitgliedern des Arbeitskreises für eine Atmosphäre der Freundschaftlichkeit und Kooperation.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung im Rahmen des Schwerpunktprogramms „Nanoporöse Kristalle“.

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1. Einleitung	1
Kapitel 2. Theoretische Grundlagen	5
2.1. Quantenchemische Rechnungen	5
2.2. Molekulardynamische Simulationen	10
2.3. Die 'Rotational Isomeric State' (RIS)-Näherung	13
Kapitel 3. Modellsystem und Methodik	15
3.1. Konstruktion des Modellsystems	15
3.2. Adsorptionsplatzsuche	20
3.3. Nomenklatur	27
3.4. Definition eines Koordinatensystem im Superkäfig	28
3.5. Konvergenzanalyse	31
3.6. Agglomeratives Clustering	35
Kapitel 4. Konvergenz und Vergleich der AGOLM-Phasen	37
4.1. Konvergenzverhalten des AGOLM	37
4.2. Größen und Änderungen während des AGOLM	46
Kapitel 5. Adsorptionsplätze	77
5.1. Clusterbildung	77
5.2. Temperaturabhängige Besetzung der lokalen Minima	80
5.3. Beschreibung der Adsorptionsplätze	82
5.4. Thermodynamik	88
Kapitel 6. Zusammenfassung und Ausblick	95
Literaturverzeichnis	101
Anhang A. Geometrieoptimierung der Thioninstruktur	105
Anhang B. Berechnung der Eulerwinkel	107
Anhang C. Partialladungen der Thioninatome	115

Anhang D.	Cluster der Phase C des AGOLM	117
Anhang E.	Physikalische Daten der Adsorptionsplätze	125
Anhang F.	Verwendete Hilfsmittel	127

KAPITEL 1

Einleitung

Phenothiazin und seine Derivate sind eine Stoffgruppe der organischen Chemie, die sehr vielfältige Verwendung in Medizin, Biologie und Chemie findet, zum Beispiel als Narkotika, Sedativa, Antidepressiva, Insektenvertilgungsmittel und Farbstoffe [1, 2]. Das einfachste Derivat des Phenothiazins ist das Thionin, das in seiner kationischen Form ein wichtiges Farbstoffmolekül ist.

Zeolithe sind von Hohlräumen durchzogene Gerüstsilicate, in denen teilweise Siliciumatome durch Aluminium oder, weniger häufig, andere tetraedrisch koordinierte Atome ersetzt sind, wodurch ein anionisches Raumnetzwerk gebildet wird [3, 4]. Die negative Ladung des Gerüsts wird durch Kationen in den Hohlräumen des Zeoliths ausgeglichen. Die Größe der Hohlräume und die Positionen der Kationen sind dabei wohldefiniert. Zeolith NaY ist ein in der Industrie vielfältig genutzter Zeolith, dessen Gerüststruktur identisch ist mit der des Minerals Faujasit. Die typischen Eigenschaften der Faujasit-Zeolithe wie Temperaturstabilität, Austauschbarkeit der Kationen und die durch die Größe und Form der Hohlräume bedingte Formselektivität sind die Grundlage für die industrielle Verwendung als Katalysatoren, Katalysatorträger und Molekularsiebe [5].

Durch Ionenaustausch kann das Thioninkation in Zeolith NaY eingebracht werden [6]. In den letzten Jahre sind einige interessante Effekte an diesem System beobachtet worden:

- Bräuchle *et al.* berichteten 1994 von zwei verschiedenen, definierten Grundzustandsanordnungen des Thionins im NaY bei tiefen Temperaturen, die experimentell unterschieden werden können [6, 7]. Diese Anordnungen können thermisch und optisch ineinander überführt werden. Die Energiedifferenz zwischen den beiden Anordnungen wurde zu 2 kJ/mol abgeschätzt.

- Die gleichen Autoren fanden, daß Thionin als einziges von ihnen getestetes Adsorbatmolekül auch in dehydratisiertem NaY persistentes spektrales Lochbrennen zeigt. Bei anderen Farbstoffmolekülen wie Methylenblau oder Oxazin-4 beruht die Lochbrenneigenschaft auf Reorientierungsprozessen der koadsorbierten Wassermoleküle um das Farbstoffmolekül und verschwindet demgemäß mit der Dehydratisierung des Zeoliths [6].
- Ramamurthy *et al.* berichteten 1996 von einer hochselektiven Oxidation von Alkenen im Inneren eines NaY-Superkäfigs zu sekundären Hydroperoxiden [8]. Die entscheidende Rolle spielt dabei die Anregung von Triplett- zu Singulett-Sauerstoff durch Thionin.

In diesen Fällen ist das genaue mikroskopische Geschehen unbekannt. Die detaillierte Erklärung der aufgeführten Befunde müßte von einer präzisen Kenntnis der Adsorptionsplätze des Thionins im Zeolithwirt ausgehen und, aufbauend darauf, das Anregungsverhalten des Thionins bzw. seine Dynamik untersuchen.

Ziel dieser Arbeit ist es, theoretische Methoden zu entwickeln, mit denen die präzise Lokalisierung der Adsorptionsplätze des Systems Thionin in Zeolith NaY möglich wird und die darüber hinaus Einblicke in Energetik und Thermodynamik des Systems zulassen.

Bisher übliche Ansätze, Adsorptionsplätze für ein unbekanntes Wirt/Gast-System zu erhalten, stützen sich auf die Durchführung von Molekulardynamik-(MD)-Simulationen mit einem Standardkraftfeld [9–12]. Diese Vorgehensweise ist für das in dieser Arbeit untersuchte System Thionin in Zeolith NaY problematisch, weist es doch gegenüber anderen Wirt/Gast-Systemen einige Besonderheiten auf: Zum einen existieren im Inneren des Zeoliths NaY starke elektrostatische Felder, die auf polarisierbare Gastmoleküle einen deutlichen Einfluß haben. Das Gastmolekül Thionin ist ein ausgedehntes, aromatisches Farbstoffmolekül und ist als solches sehr gut polarisierbar. Zum anderen ist die Größe des Thioninmoleküls in seiner längsten Ausdehnung mit ca. 15 Å sogar etwas größer als der Durchmesser eines NaY-Superkäfigs mit ungefähr 12 Å [13, 14], was voraussichtlich dazu führt, daß das Thioninmolekül teilweise im Superkäfig und teilweise in den Verbindungskanälen zwischen den Superkäfigen positioniert sein wird. Dementsprechend muß man von

einer eingeschränkten Beweglichkeit des Gastmoleküls im Zeolithwirt ausgehen. Eine weitere Besonderheit des Systems besteht in der einfach positiven Ladung des Thionins. Um thermodynamisch relevante Aussagen zu erhalten, muß die Elektroneutralität des untersuchten Systems gewährleistet sein, weshalb ein Gegenion zu berücksichtigen ist.

Eine detaillierte mikroskopische Beschreibung des Wirt/Gast-Systems, wie sie in dieser Arbeit angestrebt wird, muß deshalb die Polarisierbarkeit des Thionins besonders berücksichtigen. Standardkraftfelder lassen im allgemeinen eine Berücksichtigung der Polarisierbarkeit nicht zu und sind deswegen unzureichend.

Um eine größtmögliche Genauigkeit in der Beschreibung der Adsorptionsplätze eines Wirt/Gast-Systemes zu erhalten, wäre es prinzipiell wünschenswert, der Untersuchung des Systems eine rein quantenmechanische Potentialfläche zugrunde zu legen, wodurch elektronische Polarisierbarkeit implizit mitberücksichtigt würde, und diese per dynamischer Simulation zu untersuchen. Eine dies gewährleistende Technik ist die Carr-Parrinello-Simulationsmethode [15]. Heutige Rechnerressourcen reichen jedoch noch nicht aus, das vorliegende System Thionin in NaY auf diesem Weg über hinreichende Zeitskalen zu untersuchen.

Es ist also notwendig, ein neuartiges Verfahren zur zuverlässigen und genauen Bestimmung aller relevanten Adsorptionsplätze des Wirt/Gast-Systems Thionin in Zeolith NaY zu entwickeln.

Die Realisierung des Verfahrens geht von dem Gedanken aus, daß für die Suche nach den Adsorptionsplätzen eines Systems, die durch Minima einer Freien-Energiefläche gekennzeichnet sind, die Kenntnis der lokalen Minima der *Potentialhyperfläche* des Systems ausreicht. Da diese Minima in komplexen Systemen sehr zahlreich sind, wird eine Methode gesucht, die die Genauigkeit der langsamen quantenchemischen Verfahren mit der Effizienz klassischer Verfahren beim Durchsuchen komplexer Potentialflächen vereinigt. Das Verfahren wird entsprechend der Vorgehensweise, im folgenden *Algorithmus zur Generierung und Optimierung lokaler Minima in einem Wirt/Gast-System*, kurz AGOLM genannt. Eine eingehende Analyse der gefundenen Minima liefert dann detaillierte Informationen über die Adsorptionsplätze.

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert: Nach der Einführung in die theoretischen Grundlagen in Kap. 2 wird in Kap. 3.1 auf die Konstruktion des Modellsystems eingegangen. Das Verfahren zur Bestimmung lokaler Minima, AGOLM, wird ausführlich in Kap. 3.2 beschrieben. Die Durchführung der Simulationen zur Adsorptionsplatzsuche resultiert in großen Datenmengen, deren Diskussion durch Einführen einiger Begriffe erleichtert wird (Kap. 3.3). Ein wesentlicher Bestandteil der Diskussion ist die Quantifizierung der Thioninlage und -orientierung im Superkäfig. Zu diesem Zweck wird ein Koordinatensystem im Superkäfig definiert, das die Symmetrie des Zeoliths NaY wirkungsvoll ausnutzt. Die Definition des Koordinatensystems findet sich in Kap. 3.4. Aussagen über die Verwendbarkeit und die Effizienz des AGOLM lassen sich durch eine Konvergenzanalyse erhalten, deren Methodik in Kap. 3.5 dargestellt ist. In Kap. 3.6 wird ein Verfahren zur Berechnung eines Ähnlichkeitsmaßes lokaler Minima vorgestellt. Durch die Anwendung dieses als *agglomeratives Clustering* bezeichneten Verfahrens lassen sich strukturell und energetisch ähnliche lokale Minima zu sogenannten Clustern zusammenfassen. Mit dem Ende von Kap. 3.6 ist der methodische Teil der Arbeit abgeschlossen. Es folgen in Kap. 4.1 die Ergebnisse der Konvergenzanalyse. In Kapitel 4.2 werden die Wertebereiche der zu den generierten lokalen Minima gehörenden physikalischen Größen ausführlich dargestellt. Die durch das Verfahren des agglomerativen Clustering erhaltenen Ergebnisse werden anschließend in Kap. 5.1 vorgestellt. Die gebildeten Cluster sind die Voraussetzung zur Definition der in Kap. 5.3 ausführlich diskutierten Adsorptionsplätze. Eine andere Anwendung der Erkenntnisse über die Zusammenfassung der lokalen Minima zu Clustern, die Berechnung thermodynamischer Größen wie z. B. der Wärmekapazität des untersuchten Systems, wird in Kap. 5.4 präsentiert. Mit der Zusammenfassung in Kap. 6 schließt diese Arbeit.

KAPITEL 2

Theoretische Grundlagen

Aufgrund der Größe des in dieser Arbeit untersuchten Systems ist eine ausschließlich quantenchemische Beschreibung mit heutigen Ressourcen nicht möglich. Aus diesem Grund wurde eine Vorgehensweise gewählt, die auf einer Kombination (vgl. Kap. 3) von quantenchemischen Rechnungen (Kap. 2.1) mit einer auf der klassischen Mechanik basierenden Methode, der molekulardynamischen Simulation (Kap. 2.2), beruht.

2.1. Quantenchemische Rechnungen

Neben den *ab-initio*-Verfahren zur Lösung der elektronischen Schrödingergleichung von Molekülen, die sich in Hartree-Fock-(HF)- und Post-HF-Näherungen (z. B. Møller-Plesset-Störungsrechnung) einteilen lassen, haben sich in den letzten Jahren quantenchemische Rechnungen, die auf der von Hohenberg, Kohn und Sham entwickelten Dichtefunktional-Theorie (DFT) basieren, etabliert [16–19]. In dieser Arbeit werden Methoden verwendet, die auf der DFT beruhen (Kap. 2.1.1). Ihr großer Vorteil besteht darin, daß, wie durch Post-HF-Methoden, gegenüber einer HF-Rechnung die Elektron-Elektron-Korrelationsenergie mitberücksichtigt wird, während der numerische Aufwand wesentlich geringer als bei den Post-HF-Verfahren ist.

Alle hier beschriebenen quantenchemischen Rechnungen wurden mit dem kommerziell erhältlichen Programmpaket *Gaussian 94* durchgeführt. [20]

2.1.1. Dichtefunktional-Theorie. Für ein molekulares System von N nichtrelativistischen, wechselwirkenden Elektronen gilt der Hamilton-Operator¹

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{U} \quad (2.1.1)$$

¹Für alle hier vorgestellten Gleichungen werden Atomare Einheiten verwendet.

mit dem Operator für die kinetische Energie

$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \sum_j \nabla_j^2, \quad (2.1.2)$$

dem Operator der potentiellen Energie der N sich in einem beliebigen externen Potential $v(r)$ bewegend Elektronen

$$\hat{V} = \sum_j v(r_j) \quad (2.1.3)$$

und dem Operator der potentiellen Energie für die Elektron-Elektron-Abstoßung

$$\hat{U} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (2.1.4)$$

wenn keine magnetischen Felder vorhanden sind. Mit diesem Hamilton-Operator lautet die zeitunabhängige elektronische Schrödingergleichung für den Grundzustand:

$$\hat{H}\Psi = E_0\Psi \quad (2.1.5)$$

In Gl. 2.1.5 ist E_0 die Energie des Grundzustandes, Ψ die zugehörige Wellenfunktion.

Für ein solches System kann über die Anzahl N der Elektronen pro Volumeneinheit eine *Elektronendichte* $\rho(\mathbf{r})$ definiert und nach

$$\rho(\mathbf{r}_1) = N \sum_{\text{alle } m_s} \int \cdots \int |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, s_1, \dots, s_N)|^2 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N \quad (2.1.6)$$

berechnet werden, wobei Ψ die Wellenfunktion für N Elektronen ist, die von $3N$ Ortskoordinaten $\mathbf{r}_i = (r_{ix}, r_{iy}, r_{iz})$ und N Spinkoordinaten s_i abhängt. Die Elektronendichte ist eine nichtnegative Funktion, die nur noch von drei Ortskoordinaten, $\mathbf{r} = (r_x, r_y, r_z)$ abhängt und über den gesamten Raum des Systems integriert durch

$$N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.1.7)$$

die Anzahl der Elektronen ergibt.

Hohenberg und Kohn begründeten 1964 die DFT mit ihren beiden Theoremen [16]:

- (1) Das externe Potential $v(\mathbf{r})$ ist (bis auf eine triviale additive Konstante) vollständig durch die Angabe der Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ bestimmt.
- (2) Für eine beliebige (nichtnegative) Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ und Gl. 2.1.7 gilt das Variationsprinzip:

$$E_0 \leq E_v[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.1.8)$$

wobei die eckigen Klammern bedeuten, daß es sich bei E_v um ein Funktional von ρ handelt.

Die Bedeutung des ersten Hohenberg-Kohn-Theorems liegt darin, daß mit der Kenntnis der Elektronendichte auch die elektronische Wellenfunktion ψ und damit auch alle aus ihr berechenbaren Eigenschaften des Grundzustands des Systems zugänglich sind. Die im zweiten Theorem als $E_v[\rho(\mathbf{r})]$ bezeichnete Energie ergibt sich als

$$E_v[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V[\rho(\mathbf{r})] + U[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.1.9)$$

mit

$$F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + U[\rho(\mathbf{r})]. \quad (2.1.10)$$

Differenzierbarkeit von $E_v[\rho(\mathbf{r})]$ vorausgesetzt, ergibt 2.1.8 für die Variation des Funktionals unter der Randbedingung konstanter Elektronenzahl

$$\delta\{E_v[\rho] - \mu[\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N]\} = 0, \quad (2.1.11)$$

bzw. die folgende Euler-Lagrange Gleichung

$$\mu = \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (2.1.12)$$

wobei μ , das „chemische Potential“, der Lagrange-Multiplikator für die Nebenbedingung ist. Besonders wichtig für die DFT ist die Tatsache, daß $F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$ aufgrund seiner Definition (Gl. 2.1.10) unabhängig vom externen Potential $v(\mathbf{r})$ ist, und dadurch zu einem universellen Funktional von $\rho(\mathbf{r})$ wird. Eine exakte Kenntnis des zunächst unbekannten und nicht leicht zu bestimmenden $F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$ würde es also nicht nur ermöglichen, die Elektronendichte des Grundzustands nach Gl. 2.1.11 zu bestimmen, sondern wäre darüber hinaus auch auf jedes beliebige System anwendbar.

Kohn und Sham zeigten 1965, daß durch Einführung von Eielektronen-Orbitalen die Schwierigkeiten der Berechnung von $F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$ zu umgehen

sind [17]. Durch ihren Ansatz wird der Formalismus auf ein System von N *nicht* miteinander wechselwirkenden Elektronen zurückgeführt. Die kinetische Energie $T_S[\rho(\mathbf{r})]$ dieses neuen Referenzsystems kann jetzt exakt berechnet werden, wenn $F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$ wie folgt definiert wird:

$$F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] \equiv T_S[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (2.1.13)$$

Der zweite Term in Gl. 2.1.13, $J[\rho(\mathbf{r})]$, ist der klassische Ausdruck für die Elektron-Elektron-Wechselwirkungsenergie. Der neu auftauchende Term E_{xc} ist die sogenannte Austausch-Korrelations-Energie, die den Unterschied zwischen $T[\rho(\mathbf{r})]$ und $T_S[\rho(\mathbf{r})]$ enthält, und für die gilt (Gl. 2.1.10-Gl. 2.1.13):

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \equiv T[\rho(\mathbf{r})] - T_S[\rho(\mathbf{r})] + U[\rho(\mathbf{r})] - J[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.1.14)$$

Die neue Euler-Gleichung lautet damit (vgl. Gl. 2.1.12)

$$\mu = v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_S[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.1.15)$$

mit dem effektiven Kohn-Sham-(KS)-Potential

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.1.16)$$

$$= v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (2.1.17)$$

und dem Austausch-Korrelations-Potential

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (2.1.18)$$

Die KS-Einelektronen Orbitale ψ_i lassen sich für ein gegebenes $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ als Lösung der N Einelektronen-Gleichungen

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (2.1.19)$$

erhalten; die zugehörige Elektronendichte ergibt sich aus

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N \sum_s |\psi_i(\mathbf{r}, s)|^2. \quad (2.1.20)$$

Dabei hängt v_{eff} von $\rho(\mathbf{r})$ ab. Dementsprechend müssen die Gleichungen 2.1.17, 2.1.18 und 2.1.19, die zusammen mit Gl. 2.1.20 die bekannten KS-Gleichungen bilden, iterativ in selbstkonsistenten Zyklen gelöst werden.

Die Gesamtenergie des Systems ergibt sich zu

$$E = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho] - \int v_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (2.1.21)$$

Die KS-Gleichungen haben die gleiche Form wie die Hartree-Gleichungen, außer daß sie das allgemeinere Potential $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ enthalten. Der Rechenzeitaufwand um die KS-Gleichungen zu lösen ist demnach ungefähr vergleichbar mit dem Aufwand, die Hartree-Gleichungen zu lösen und damit sogar kleiner als der Aufwand für die Lösung der HF-Gleichungen. Gegenüber den HF-Gleichungen bieten die KS-Gleichungen eine im Prinzip exakte Lösung der elektronischen Schrödingergleichung, sofern das Austausch-Korrelations-Potential genau bekannt ist, was Gegenstand intensiver Forschungen ist. In dieser Arbeit wird das Potential B3LYP von Becke, Lee, Yang und Parr verwendet [21–23].

2.1.2. Basissätze. Eine effektive Lösung der KS-Gleichungen (natürlich auch der HF-Gleichungen) kann durch einen Vorschlag, den Roothaan 1951 gemacht hat, erfolgen [24]. Danach werden die Einelektronen-Wellenfunktionen ψ_i als Linear-Kombination

$$\psi_i = \sum_k^M c_{ik} \phi_k \quad (2.1.22)$$

von bekannten Basisfunktionen ϕ_k angesetzt. Die Variation kann dann als partielle Ableitung nach den Koeffizienten c_{ik} formuliert werden. Für die ϕ_k werden heute fast ausschließlich Gaußfunktionen (“Gaussian type orbitals”, GTOs) verwendet, weil sie numerisch besser zu behandeln sind als die prinzipiell geeigneteren Exponentialfunktionen, die zur Konstruktion von sogenannten “Slater type orbitals” (STOs) verwendet wurden. Da die GTOs das richtige Verhalten am Ort des Kernes nur annähern, sowie nicht den richtigen exponentiellen Abfall bei großem Abstand vom Kernort zeigen, werden Linearkombinationen von Gaußfunktionen mit verschiedenen Parametern verwendet, die als *kontrahierte* Gaußfunktionen bezeichnet werden.

In dieser Arbeit werden die Basissätze 3-21G** [25–30] und 6-31G* [31–35] von Pople und Mitarbeitern verwendet. Die Zahl vor dem Bindestrich gibt bei diesen Basissätzen an, wievielfach kontrahiert die Gaußfunktionen sind, die die „Inneren“-Orbitale repräsentieren. Nach dem Bindestrich folgt die Zahl der für die Valenzorbitale benutzten Funktionen. Ein

an das 'G' angehängter Stern (*) bezeichnet einen Basissatz, bei dem zusätzliche sogenannte Polarisierungsfunktionen für alle Atome außer dem Wasserstoffatom in den Basissatz aufgenommen werden. Ein zweiter Stern nach dem 'G' kennzeichnet Basissätze, bei denen auch das Wasserstoffatom eine zusätzliche Polarisierungsfunktion erhält. Für das Thioninkation wird bei einer quantenchemischen Rechnung mit dem Basissatz 3-21G** mit 204 Basisfunktionen, entsprechend 318 Gaußfunktionen gerechnet. Für den Basissatz 6-31G* sind das entsprechend 264 Basisfunktionen, respektive 512 Gaußfunktionen.

2.1.3. Partialladungsberechnung. Atomare Partialladungen sind keine quantenmechanischen Observablen und ergeben sich also nicht direkt aus Lösungen der Schrödingergleichung. Von der Vielzahl an existierenden Näherungen zu ihrer Berechnung wurde in dieser Arbeit die CHELPG-Methode ('CHarges from ELectrostatic Potentials, Grid oriented') nach Breneman und Wiberg gewählt [36]. Bei dieser Methode wird das elektrostatische Potential des Moleküls an den Punkten eines die Van-der-Waals-Oberfläche des Moleküls umgebenden Punktgitters berechnet. Die Partialladungen werden jetzt unter Einhaltung der Nebenbedingungen (die Summe der angepaßten Partialladungen muß gleich der Gesamtladung des Moleküls sein; durch die gewählten Partialladungen muß auch das Dipolmoment des Moleküls korrekt wiedergegeben werden) so gewählt, daß das elektrostatische Potential an diesen Punkten reproduziert wird. Die nach der CHELPG-Methode generierten Partialladungen gewährleisten eine adäquate Beschreibung von molekularen Multipolmomenten und eignen sich damit besonders für die Benutzung in Kraftfeldern (vgl. Kap. 2.2.2).

Das Programmpaket *Gaussian 94* ermöglicht die Berücksichtigung von sog. Hintergrundladungen während der Partialladungsberechnung [37, 38]. Diese Hintergrundladungen sind Punktladungen, die um die interessierende chemische Spezies angeordnet sind, um den elektrostatischen Einfluß z. B. einer Festkörperumgebung oder einer Lösungsumgebung wiederzugeben.

2.2. Molekulardynamische Simulationen

2.2.1. Integration der Bewegungsgleichungen. Bei molekulardynamischen (MD-) Simulationen werden Trajektorien für die Teilchen des Systems durch Lösung der klassischen Newtonschen Bewegungsgleichungen

(Gln. 2.2.1 und 2.2.2) berechnet:

$$\frac{\partial^2 \mathbf{r}_i(t)}{\partial t^2} = m_i \mathbf{F}_i = \mathbf{a}_i, \quad (2.2.1)$$

$$\mathbf{F}_i = -\frac{\partial V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)}{\partial \mathbf{r}_i}. \quad (2.2.2)$$

Hierbei ist m_i die Masse, \mathbf{r}_i der Ortsvektor, \mathbf{a}_i der Beschleunigungsvektor und \mathbf{F}_i der Kraftvektor des Teilchens i zum Zeitpunkt t , während V eine zu definierende Potentialfunktion (vgl. Kap. 2.2.2) ist. Durch Einführung eines diskreten Zeitschritts kann das Differentialgleichungssystem in Computersimulationen gelöst werden. In der Praxis existieren viele Vorschriften zur Berechnung der neuen Orte der Teilchen ausgehend von der Kenntnis der Orte und Kräfte der Teilchen zu vorhergehenden Zeitschritten. In der vorliegenden Arbeit wird der Verlet-Algorithmus angewendet, der sich durch Addition der Taylor-Entwicklungen der Atomkoordinaten um die Zeitpunkte $t - \delta t$ und $t + \delta t$ zu

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \delta t) + \mathbf{a}_i(t)\delta t^2 \quad (2.2.3)$$

ergibt [39]. Zur Berechnung der kinetischen Energie des Systems können die Geschwindigkeiten der Atome nach

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{\mathbf{r}_i(t + \delta t) - \mathbf{r}_i(t - \delta t)}{2\delta t} \quad (2.2.4)$$

berechnet werden.

Der Verlet-Algorithmus kann benutzt werden, um Simulationen im mikrokanonischen oder NVE-Ensemble durchzuführen. Die Randbedingung konstanter Temperatur zur Erzeugung eines kanonischen bzw. NVT-Ensembles wird in dieser Arbeit durch zusätzliche Anwendung der Methode stochastischer Stöße virtueller Wärmebadteilchen nach Kast *et al.* gewährleistet [40–42].

Alle MD-Simulationen in dieser Arbeit finden unter Berücksichtigung periodischer Randbedingungen statt.

2.2.2. Das Kraftfeld. Die Berechnung der Wechselwirkungen innerhalb des molekularen Systems erfolgt in MD-Simulationen meistens über die Approximation der Potentialhyperfläche (PES, von “potential energy surface”) durch eine analytische Modellfunktion, dem sogenannten Kraftfeld. Diese Potentialfunktion V ist nur von den Kernkoordinaten abhängig

und beinhaltet keine Informationen über elektronische Freiheitsgrade. Die Form und die Anzahl von Potentialtermen zur Konstruktion von V ist empirisch bestimmt und durch Rechnungen an kleinen Modellsystemen validiert. In der Regel werden intra- und intermolekulare (nichtbindende) Anteile unterschieden (Gl. 2.2.5).

$$V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_i V_{intra}(\{\mathbf{r}_i\}) + \sum_{ij-Paare} V_{inter}(r_{ij}) \quad (2.2.5)$$

Da die einzelnen Potentialterme in Gl. 2.2.5 additiv verknüpft sind, können sie auch nach den Systembestandteilen geordnet aufgeschlüsselt werden, so daß die Potentialfunktion V für ein Wirt-Gast-System lautet:

$$V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_i V_{Wirt}(\mathbf{r}_i) + \sum_{ij} V_{Wirt-Gast}(\mathbf{r}_{ij}) + \sum_j V_{Gast}(\mathbf{r}_j) \quad (2.2.6)$$

Hierbei enthält der Term $\sum_i V_{Wirt}(\mathbf{r}_i)$ alle intramolekularen Wechselwirkungen des Wirtes, $\sum_{ij} V_{Wirt-Gast}(\mathbf{r}_{ij})$ die (intermolekularen) Wechselwirkungen des Wirtes mit allen Gastmolekülen und $\sum_j V_{Gast}(\mathbf{r}_j)$ die intramolekularen Wechselwirkungen der Gastmoleküle sowie deren Wechselwirkungen untereinander. Die Energie $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ wird im folgenden als (MD-) Gesamtenergie E_{ges} bezeichnet. Die Form der Gl. 2.2.6 macht deutlich, daß relativ leicht ein bereits bestehendes Wirkkraftfeld genutzt werden kann, falls es gelingt, für die Gastmoleküle geeignete Potentialterme zu finden und die Wirt-Gast-Wechselwirkungen zu bestimmen. Gastmoleküle können unter Umständen als Starrkörper behandelt werden, so daß auf intramolekulare Potentialterme verzichtet werden kann. Dadurch werden außer den Potentialtermen des Wirkkraftfeldes nur intermolekulare Wechselwirkungsterme benötigt, die sich zum Beispiel als Summe aus Coulomb- und Lennard-Jones-Potential ergeben (Gl. 2.2.7). Dieser Ansatz, der auf der Annahme basiert, daß durch geeignete Parametrisierung die Summe dieser Paarwechselwirkungen ausreicht, um auch Vielkörperwechselwirkungen höherer Ordnung angemessen zu beschreiben, wird in der vorliegenden Arbeit gewählt:

$$V_{inter}(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + 4\epsilon^{ab} \left[\left(\frac{\sigma^{ab}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma^{ab}}{r_{ij}} \right)^6 \right]. \quad (2.2.7)$$

Der Exponent ab in Gl. 2.2.7 deutet an, daß die Lennard-Jones-Parameter ϵ und σ durch Anwendung der Lorentz-Berthelot-Kombinationsregeln

(Gln. 2.2.8 und 2.2.9) für eine bestimmte Kombination von Atomtypen erhalten werden [43]:

$$\epsilon^{ab} = \sqrt{\epsilon^{aa}\epsilon^{bb}}, \quad (2.2.8)$$

$$\sigma^{ab} = \frac{\sigma^{aa} + \sigma^{bb}}{2}. \quad (2.2.9)$$

σ und ϵ einzelner Atomtypen werden durch Anpassung von Systemeigenschaften an Experimente und Ergebnisse von quantenchemischen Rechnungen erhalten und sind für viele Atome in der Literatur beschrieben. Die Berechnung der Partialladungen q_i wurde in Abschn. 2.1.3 diskutiert.

Der Rechenzeitbedarf für die Berechnung der nichtbindenden Wechselwirkung steigt ungefähr quadratisch mit der Anzahl der Teilchen, weshalb ein Abschneideradius r_{cut} eingeführt wird: Atompaare, deren Abstand zueinander r_{cut} überschreitet, gehen nicht in die Potentialberechnung ein. Die mit der Einführung des Abschneideradius verursachte Unstetigkeit des Potentials wird vermieden, indem die Potentialfunktion für die intermolekulare Wechselwirkung zu einem sogenannten *shifted-force*-Potential V_{sf} modifiziert wird [44, 45]:

$$V_{sf}(r_{ij}) = \begin{cases} V(r_{ij}) - V(r_{cut}) - \frac{r^3 - r_{cut}^3}{3r_{cut}^2} \left(\frac{\partial V(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \right)_{r_{ij}=r_{cut}} & \Leftrightarrow r_{ij} < r_{cut} \\ 0 & \Leftrightarrow r_{ij} \geq r_{cut} \end{cases}.$$

Durch diese Änderung verschwinden sowohl das Potential als auch die Kraft für $r_{ij} \rightarrow r_{cut}$; für kleinere Abstände wird zunehmend die ursprüngliche Funktion angenähert.

2.3. Die 'Rotational Isomeric State' (RIS)-Näherung

Die Berechnung von Zustandssummen unter Verwendung der RIS-Näherung ist in der Polymerphysik eine schon seit langem bekannte Methode [46]. Die Näherung besteht in der Behandlung der Thermodynamik kettenförmiger Moleküle ausschließlich über diskrete Rotationszustände, üblicherweise den lokalen Minima der Rotationspotentiale. Besonders erfolgreich kann die RIS-Näherung im Fall von nadelförmigen lokalen Minima angewendet werden, die durch Potentialbarrieren größer als RT voneinander getrennt sind. Unter dieser Annahme vereinfacht sich die Berechnung der Zustandssumme Z zu

$$Z = \sum_i e^{-\frac{V_i}{RT}}, \quad (2.3.1)$$

wobei die V_i die bekannten lokalen Minima sind. Die Kenntnis der Zustandssumme ermöglicht die analytische Berechnung jeder anderen thermodynamischen Größe. In dieser Arbeit werden noch die Helmholtz-Energie A (Gl. 2.3.2), die Innere Energie U (Gl. 2.3.3) und die Wärmekapazität bei konstantem Volumen C_V (Gl. 2.3.4) berechnet:

$$A = -RT \ln(Z), \quad (2.3.2)$$

$$U = \frac{\sum_i \left(V_i e^{-\frac{V_i}{RT}} \right)}{Z}, \quad (2.3.3)$$

$$C_V = \frac{\sum_i \left(\frac{V_i^2}{R} e^{-\frac{V_i}{RT}} \right)}{T^2 Z} - \frac{U^2}{RT^2}. \quad (2.3.4)$$

KAPITEL 3

Modellsystem und Methodik

In diesem Kapitel wird dargelegt, wie das Modellsystem konstruiert und welche Vorgehensweise in dieser Arbeit verfolgt wurde. Die in den Abschn. 3.2.1, 3.4 und 3.5 behandelten Methoden wurden im Rahmen dieser Arbeit entwickelt.

3.1. Konstruktion des Modellsystems

Die Konstruktion des in dieser Arbeit benutzten Modellsystems basiert auf dem in der Arbeitsgruppe entwickelten und getesteten Faujasit-Kraftfeld [12,45,47,48]. In Abschn. 3.1.1 werden zunächst Struktur und Strukturelemente des Zeoliths NaY beschrieben, bevor auf das Kraftfeld eingegangen wird. Für das Thioninkation existiert in der Literatur kein Kraftfeld, weshalb in Abschn. 3.1.2 die Parametrisierung einer für die Zwecke dieser Arbeit zunächst ausreichenden Potentialfunktion erläutert wird (vgl. Kap. 3.2). In Abschn. 3.1.3 werden die Zusammenführung des NaY- und Thioninmodells zu einem kombinierten Wirt/Gast-Modellsystem, sowie weitere Simulationsparameter beschrieben.

3.1.1. Struktur und Kraftfeld des Zeoliths NaY. Die elementare Struktureinheit der Zeolithe ist ein Tetraeder, dessen Ecken durch Sauerstoffatome gebildet werden, die ein Zentralatom (T) koordinieren, das im Fall der Faujasit-Zeolithe ein Silicium- oder Aluminiumatom sein kann. Die Gerüststruktur entsteht durch Eckenverknüpfung der Tetraeder. Der Einbau von Aluminiumatomen in die Raumstruktur erfolgt statistisch über das Gitter verteilt, wobei jedoch keine Al-O-Al-Verknüpfungen auftreten (Loewenstein-Regel [49]).

Charakteristisch für den Aufbau von Zeolithen ist die Ausbildung von Strukturelementen wie Ringen oder Doppelringen aus mehreren Tetraedern. Aus der dreidimensionalen Verknüpfung der als sekundäre Baueinheiten bezeichneten Strukturelemente setzt sich das Gerüst so zusammen, daß

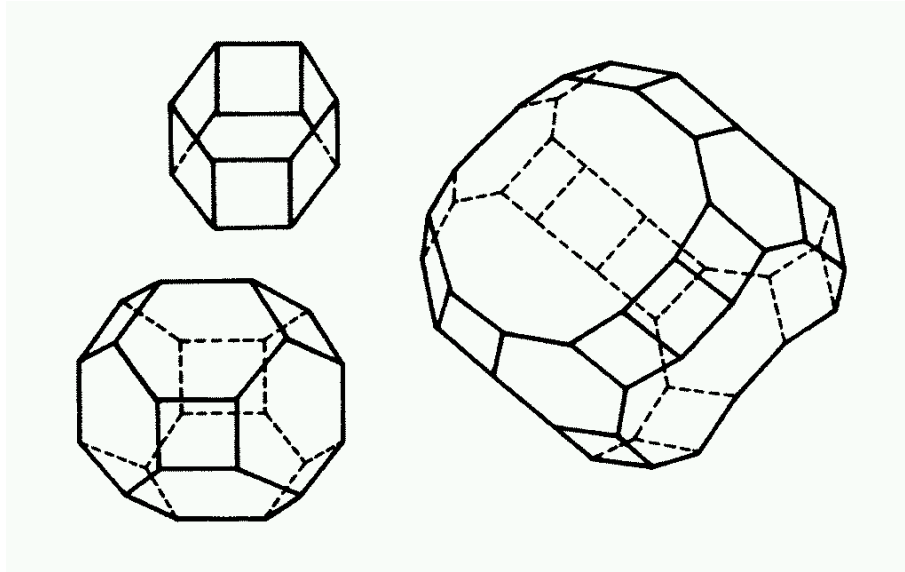


ABBILDUNG 3.1.1. Überblick über die in Faujasit-Zeolithen vorkommenden Strukturelemente Sodalith-Käfig (unten links), hexagonales Prisma (oben links) und Superkäfig (rechts). Die Ecken der Zeichnungen geben die Positionen der T-Atome an. Die in etwa auf den Kanten liegenden Sauerstoffatome sind nicht eingezeichnet.

Hohlräume entstehen. Im folgenden werden Ringe, die durch Eckenverknüpfung von n TO_4 -Tetraedern entstehen, kurz als n -T-Ringe bezeichnet. Durch die Verknüpfung von sechs 4-T-Ringen entsteht ein für Faujasit-Zeolithe zentrales Strukturelement, der Sodalith- oder β -Käfig (Abb. 3.1.1). In diesem nehmen die Zentralatome die Ecken eines Kubooktaeders ein. Diese Kubooktaeder sind mit den sechseckigen Flächen über hexagonale Prismen (Abb. 3.1.1) verbunden und umschließen große, durch weite Kanäle (12-T-Fenster) erreichbare Hohlräume, die als Superkäfige bezeichnet werden (Abb. 3.1.1 und 3.1.2).

Wie der Name NaY schon andeutet, sind es im Fall dieses Zeolithen Natriumkationen, die durch Besetzung der in Abb. 3.1.2 eingezeichneten Kationenplätze S_I , S_I' oder S_{II} die negative Ladung des Zeolithgitters kompensieren. Besondere Erwähnung verdienen dabei die S_{II} -Plätze, die innerhalb des Superkäfigs vor den 6-T-Ringen lokalisiert sind und bei Zeolith NaY praktisch vollständig mit Natrium-Ionen besetzt sind, wie Neutronenbeugungsexperimente ergaben [50].

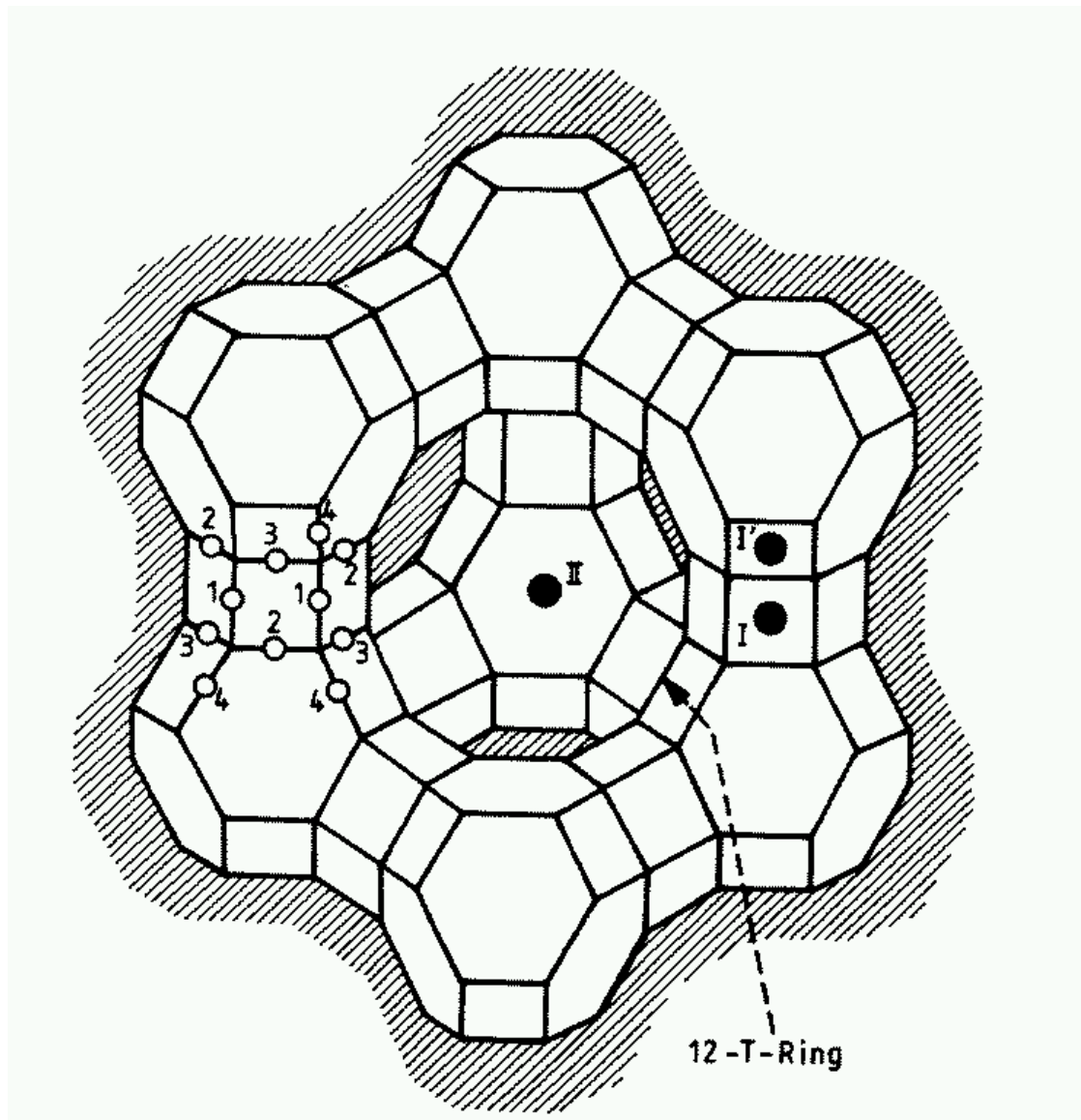


ABBILDUNG 3.1.2. Blick durch einen 12-T-Ring (Fenster) in den Superkäfig, der von 10 Sodalith-Käfigen gebildet wird. Die ausgefüllten Kreise stellen die wichtigsten Kationenpositionen S_I , $S_{I'}$, und S_{II} dar, die offenen Kreise im linken Teil der Abbildung geben die in dieser Arbeit verwendete Numerierung der vier kristallographisch unterschiedlichen Sauerstoffatomlagen wieder.

Das in der vorliegenden Arbeit verwendete Kraftfeld modelliert eine kubische Einheitszelle von Zeolith NaY, die 624 Atome enthält und der Zusammensetzung $\text{Na}_{48}\text{T}_{192}\text{O}_{384}$ entspricht. Die Raumgruppe der Elementarzelle

ist $Fd\bar{3}m$ mit einer Gitterkonstanten von 24.85 Å. Die Elementarzelle enthält 8 Sodalithkäfige und 8 Superkäfige. Die Kationenplätze S_I und S_{II} sind vollständig mit Natrium-Ionen besetzt. Aus der Anzahl der Natrium-Ionen ergibt sich ein formales Si/Al-Verhältnis von 3. Diese Zusammensetzung wird gewählt, um zu vermeiden, daß die Symmetrie der Elementarzelle durch eine nicht vollständige Besetzung von Kationenplätzen herabgesetzt wird. Aus diesem Grund wird im vorliegenden Modell auch nicht zwischen Silicium- und Aluminiumatomen unterschieden. Die Berücksichtigung der statistischen Besetzung der tetraedrischen Positionen würde in einer primitiven, und nicht in einer hochsymmetrischen Elementarzelle resultieren. Das NaY-Kraftfeld benutzt anharmonische Valenzbindungspotentiale zwischen den Zeolithatomen und erlaubt damit die Simulation eines flexiblen Zeolithgitters. Für weitere Details des Kraftfeldes wird auf die Literatur verwiesen [12, 45, 47, 48].

3.1.2. Entwicklung eines Thioninkraftfeldes. Für das Thioninkation (Abb. 3.1.3) ist kein Kraftfeld veröffentlicht, so daß zunächst ein Modell entwickelt und parametrisiert werden mußte. Dazu wurde mit B3LYP/6-31+G* eine Geometrieoptimierung des Thioninkations im Vakuum durchgeführt, deren Resultat in Anhang A aufgeführt ist. Für das daraus resultierende planare Molekül wurden die CHELPG-Partialladungen bestimmt.

Für ein geladenes Molekül ist das Dipolmoment vom gewählten Koordinatensystem abhängig¹. Zum Vergleich mit dem von Párkányi und Boniface [51] mittels der Pariser-Pople-Parr-Methode theoretisch ermittelten Dipolmoment von 2.19 Debye wurde das Thioninmolekül in das in der genannten Arbeit benutzte Koordinatensystem transformiert. Das daraufhin aus den CHELPG-Ladungen mit den neuen Atomkoordinaten berechnete Dipolmoment beträgt 2.12 Debye, was eine hervorragende Übereinstimmung mit dem Wert von Párkányi und Boniface darstellt. Die experimentelle Bestimmung des Dipolmomentes von Thioninchlorid in Dioxan ergab (bei 293 K) 2.75 (± 0.23) Debye [51].

Lennard-Jones Parameter für die nichtbindenden Wechselwirkungen des Thionins wurden dem OPLS-Kraftfeld von Jørgensen *et al.* entnommen [52, 53]. Die Parameter für die nichtbindenden Wechselwirkungen des Kations sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die in Tab. 1 aufgeführten Atomtypen

¹Diese Abhängigkeit kann z. B. durch eine Monopolreduktion eliminiert werden.

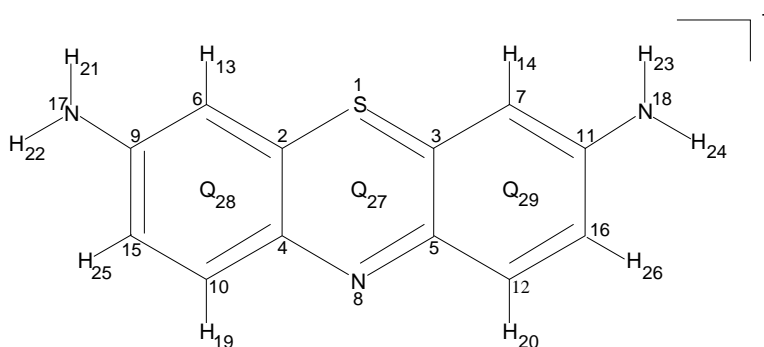


ABBILDUNG 3.1.3. Das Thioninkation mit Atomnummern und zusätzlichen masselosen Punktladungen (Q_{27} , Q_{28} , Q_{29}).

TABELLE 1. Die Kraftfeldparameter für die nichtbindenden Wechselwirkungen des Thioninkations (im Vakuum) und des Gegenions Chlorid; $1e = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$.

Atomtypen	q_i [e]	σ [Å]	ϵ [kJ/mol]
S ₁	0.04123	3.55	1.04659
C ₂ , C ₃	-0.11918	3.55	0.29286
C ₄ , C ₅	0.26620	3.55	0.29286
C ₆ , C ₇	-0.29027	3.55	0.29286
N ₈	-0.47652	3.25	0.71127
C ₉ , C ₁₁	0.40580	3.55	0.29286
C ₁₀ , C ₁₂	-0.13421	3.55	0.29286
H ₁₃ , H ₁₄	0.21023	2.42	0.12550
C ₁₅ , C ₁₆	-0.26294	3.55	0.29286
N ₁₇ , N ₁₈	-0.76090	3.25	0.71127
H ₁₉ , H ₂₀	0.15555	2.42	0.12550
H ₂₁ , H ₂₃	0.38803	0.00	0.00000
H ₂₂ , H ₂₄	0.40265	0.00	0.00000
H ₂₅ , H ₂₆	0.17697	2.42	0.12550
Q ₂₇	0.25369	0.00	0.00000
Q ₂₈ , Q ₂₉	0.15287	0.00	0.00000
Cl	-1.00000	4.471	0.49369

sind der Spiegelsymmetrie des Thioninkations entsprechend zusammengefaßt, was nur für das Thioninkation im Vakuum zulässig ist; in einer polarisierenden Umgebung wie sie im Inneren eines Superkäfes vorliegt, wird die Spiegelsymmetrie der Ladungen in der Regel aufgehoben. Dies wurde in den in dieser Arbeit beschriebenen Simulationen berücksichtigt. Zusätzliche masselose Punktladungen (Q_{27} , Q_{28} , Q_{29}) in den Ringmittelpunkten des Moleküls sorgen für eine Verbesserung der Ladungsanpassung [54].

Die Lennard-Jones Parameter der Wasserstoffatome H_{21} , H_{22} und H_{23} , H_{24} werden effektiv durch die Parameter des an sie gebundenen Stickstoffatoms N_{17} und N_{18} berücksichtigt. Zur Vereinfachung der späteren Auswertung wurde die Annahme gemacht, daß das planare Thioninkation während der Simulationen durch den Starrkörperformalismus von Ciccotti und Ryckaert beschrieben werden kann [55, 56]. Dadurch kann auf die Parametrisierung intramolekularer Wechselwirkungen verzichtet werden. Diese Annahme erscheint für die Untersuchung des Grundzustandes des Thionins im Zeolithen gerechtfertigt, wie Untersuchungen an dem vergleichbaren System Methylenblau in NaY ergaben [57].

3.1.3. Wirt/Gastsystem. Nach der Parametrisierung wurde das Thioninmolekül derart in einem Superkäfig des Zeoliths positioniert, daß keine Überlappungen zwischen Atomen resultieren. In den folgenden Kapiteln wird eine bestimmte Orientierung des Gastmoleküls relativ zum Wirtsgitter als eine 'Struktur' bezeichnet.

Zur Wahrung der Elektroneutralität wurde zusätzlich ein Chloridion mit der Ladung -1 zufällig in der Simulationszelle plaziert. Die nichtbindenden Parameter des Chloridions sind in Tab. 1 angegeben. Die Lennard-Jones Parameter des Chloridions sind ebenfalls dem OPLS-Kraftfeld entnommen [58]. Das Kraftfeld für das Wirt/Gast-System, mit dem die Simulationen begonnen wurden, besteht demnach aus einer Kombination aus bestehendem NaY-Kraftfeld und nichtbindenden Parametern des Chloridions und des Thioninkations.

In Anlehnung an frühere Erfahrungen mit dem Zeolithkraftfeld wurde ein Abschneideradius r_{cut} von 10 Å für alle nichtbindenden Wechselwirkungen des Wirt/Gast-Systems gewählt [11, 12, 45, 47, 48]. Alle folgenden MD-Simulationen des Wirt/Gast-Systems benutzen einen Zeitschritt von 1 fs und als Kopplungsparameter α für den Temperierungsalgorithmus einen Wert von 0.001.

3.2. Adsorptionsplatzsuche

Einem Adsorptionsplatz entspricht bei 0 K das globale Minimum oder ein ausgeprägtes lokales Minimum auf der PES des Wirt/Gast-Systems. Für die Charakterisierung dieser Minima ist prinzipiell entscheidend, welche Näherung für die PES gemacht wird. Eine günstige Näherung ist eine,

die die wesentlichen Eigenschaften der PES abbildet und dabei trotzdem einfach zu durchmustern ist, so daß eine praktische Verwendung nicht an der Limitation der Rechnerressourcen scheitert. Für eine genaue Lokalisierung von Adsorptionsplätzen wäre es ideal, die lokalen Minima durch quantenchemische Rechnungen auf der *ab-initio*-PES zu finden, weil diese der realen PES des Wirt/Gast-Systems, zumindest bei entsprechendem rechnerischem Aufwand, am nächsten kommt. Durch diese Vorgehensweise würde auch die Berücksichtigung von Polarisierbarkeiten gewährleistet sein, was für ein großes, geladenes Molekül in einem polarisierenden Wirtsgitter essentiell wichtig ist, da lokale Minima, Diffusionskoeffizienten und Reaktionspfade in der Regel deutlich von Polarisierbarkeitseffekten abhängen. Wie bereits erwähnt, erlauben heute zur Verfügung stehende Computer und Programme noch nicht die vollständig quantenchemische Behandlung eines Systems von der Größe des vorliegenden Wirt/Gast-Systems. Deshalb wurde ein Verfahren zum Auffinden von Adsorptionsplätzen in einem Wirt/Gast-System mit quantenchemischer Genauigkeit entwickelt, das auf den folgenden Voraussetzungen beruht:

- (1) Es ist möglich, für ein Wirt/Gast-System alle (oder zumindest alle relevanten) lokalen Minima zu finden und anzugeben.
- (2) Die *ab-initio*-PES kann adäquat durch ein Kraftfeld beschrieben werden, das die Polarisierbarkeit des Gasts berücksichtigt.
- (3) Der polarisierende Einfluß des Gastmoleküls auf das Wirtsgitter ist vernachlässigbar.

Diese Voraussetzungen sind, wie im folgenden ausgeführt, für das vorliegende System Thionin in Zeolith NaY erfüllt.

Es ist bekannt, daß bei Clustern die Anzahl der lokalen Minima exponentiell von der Anzahl der Clusteratome abhängt, dementsprechend ist es schon für mittelgroße Cluster (≥ 13 Atome) äußerst schwierig, alle lokalen Minima zu finden [59]. Bei einem Wirt/Gast-System mit weitgehend starrem Gastmolekül und einem Wirtsgitter mit hoher Symmetrie kann man erwarten, daß sich die Anzahl der lokalen Minima soweit reduziert, daß die Annahme 1 gerechtfertigt ist.

Annahme 2 ist für jede Art von auf empirischen Kraftfeldern basierenden Computersimulationen von großer Bedeutung. Da es in der Literatur viele Beispiele für die erfolgreiche Anwendung von Kraftfeldern gibt, kann

im allgemeinen davon ausgegangen werden, daß diese Annahme bei sorgfältiger Parametrisierung des Kraftfeldes gerechtfertigt ist. Das dieser Arbeit zugrundegelegte Wirtskraftfeld wurde wiederholt mit Erfolg eingesetzt, so daß hier von einer für die Zwecke dieser Arbeit ausreichenden Qualität ausgegangen werden kann [11, 12, 45, 47, 48]. Für das in Abschn. 3.2.1 beschriebene Verfahren ergibt sich im Detail die Forderung, daß das auf den Vakuumpartialladungen basierende Ausgangskraftfeld, also das auf den Vakuumpartialladungen des Gastmoleküls beruhende kombinierte Wirt/Gastkraftfeld zur Erzeugung der Hochtemperaturtrajektorie die *ab-initio*-PES ausreichend, d. h. in seiner groben Struktur abbildet.

Das Wirtsgitter des NaY besteht aus relativ kleinen und harten Atomen, die im Vergleich zu einem sich über mehrere Ringsysteme erstreckenden schwefelhaltigen aromatischen Molekül so gut wie unpolarisierbar sind, womit die Annahme 3 gerechtfertigt erscheint.

Der Algorithmus des Verfahrens, dessen Implementierung in Abschn. 3.2.1 ausführlich beschrieben ist, wird im folgenden als *Algorithmus zur Generierung und Optimierung lokaler Minima in einem Wirt/Gast-System*, kurz AGOLM, bezeichnet. Die eingesetzten Simulationsparameter werden in Abschn. 3.2.2 zusammengefaßt.

Die durch AGOLM erhaltenen lokalen Minima müssen in der Folge kategorisiert werden, wozu ein *agglomeratives Clustering* eingesetzt (vgl. Abschn. 3.6) wird, durch das umfangreiche Informationen über die Anzahl und Art der *verschiedenen* lokalen Minima, inklusive der Häufigkeiten ihrer Besetzung erhalten werden. Durch eine Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der relativen Besetzungszahlen kann anschließend entschieden werden (vgl. Kap. 5.2), welche geclusterten lokalen Minima tatsächlich Adsorptionsplätzen entsprechen (vgl. Kap. 5.3).

3.2.1. Algorithmus zur Generierung und Optimierung lokaler Minima in einem Wirt/Gast-System (AGOLM). Die zentrale Idee der hier vorgestellten Methode ist, einen möglichst repräsentativen Satz an lokalen Minima der einem empirischen Kraftfeld entsprechenden PES-Näherung zu erzeugen, und diese Minima durch Anpassen der Parameter des Kraftfelds in einem iterativen Verfahren an die *ab-initio*-PES anzupassen. Auf diese Weise wird schnell und effizient nicht die gesamte *ab-initio*-PES generiert,

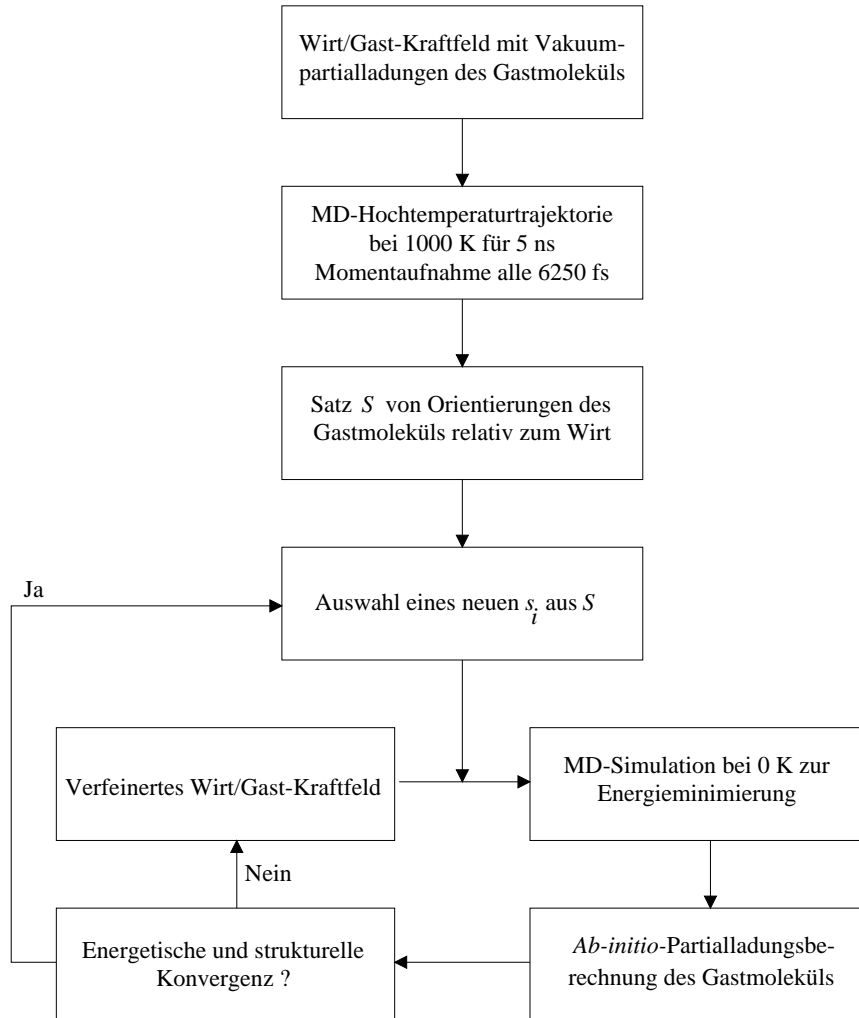


ABBILDUNG 3.2.1. Schematische Darstellung des entwickelten Algorithmus zur Anpassung lokaler Minima an die *ab-initio*-PES (AGOLM).

sondern nur die für die Adsorptionsplatzsuche interessierenden lokalen Minima. Der Algorithmus ist in Abb. 3.2.1 als Fließschema dargestellt.

Im einzelnen geht die Erzeugung eines Satzes an lokalen Minima von der MD-Simulation einer Hochtemperaturtrajektorie aus. Für diese Simulation wird ein auf den Vakuumpartialladungen des Gastmoleküls basierendes Kraftfeld eingesetzt (vgl. Abschn. 3.1). Durch die Simulation bei hoher Temperatur wird gewährleistet, daß das System genug kinetische Energie

hat, um Potentialbarrieren zu überwinden. Zu definierten Zeitschritten werden Momentaufnahmen der Orte und Geschwindigkeiten der Teilchen festgehalten. Diese Momentaufnahmen (Strukturen) sollten möglichst phasenraumdeckend sein, damit eine vollständige Untersuchung des dem System zugänglichen Phasenraums gegeben ist und die grobe Topographie der PES erfaßt wird. Jede Struktur wird durch eine MD-Simulation bei 0 K, die die Energie des Systems minimiert, in das ihr nächstliegende lokale Minimum überführt (MD-Minimierung). Der so erhaltene Satz an lokalen Minima ist der Ausgangspunkt für die iterative Kraftfeldverfeinerung. Der Ausdruck 'Kraftfeldverfeinerung' wird hier benutzt, weil es in diesem Schritt des Algorithmus darum geht, das ursprüngliche Vakuumkraftfeld des Thioninkations an die Zeolithumgebung anzupassen. Das Zeolithkraftfeld bleibt unverändert, was chemisch gesehen bedeutet, daß der polarisierende Einfluß des Thionins auf das Wirtsgitter unbedeutend ist verglichen mit der Polarisierung des Gastmoleküls durch die Wirtsumgebung (Voraussetzung 3 in Abschn. 3.2).

Die Anpassung des Vakuumkraftfeldes des Thioninkations erfolgt für jede Struktur durch Adjustierung der Thioninpartialladungen an das umgebende elektrostatische Potential des Wirtsgitters. Dies geschieht in einer Art selbstkonsistentem Zyklus durch einen Schritt der quantenchemischen Neuberechnung der Thioninpartialladungen, wobei das elektrostatische Potential des Wirts durch Punktladungen approximiert in die Rechnung eingeht (vgl. Abschn. 2.1.3), und einem MD-Minimierungsschritt mit dem neuen, d. h. die neuen Gastpartialladungen beinhaltenden Kraftfeld. Die Lennard-Jones-Parameter des Thioninkraftfelds bleiben hierbei unverändert. Eine Iteration umfasst also einen Schritt der Partialladungsberechnung und Kraftfeldanpassung und einen Schritt der MD-Minimierung mit dem neuen Kraftfeld (vgl. Abb. 3.2.1).

Bei der Partialladungsberechnung geht das Thioninmolekül an der nach der MD-Minimierung aktuellen Position als eigenständiges Molekül in die *ab-initio*-Rechnung ein, während die Atome des flexiblen Wirtsgitters mit der durch das Zeolithkraftfeld vorgegebenen Ladung als Punktladungen an den entsprechenden aktuellen Positionen eingesetzt werden. Das Chloridion wird für diese Rechnung ebenfalls als Punktteilchen mit der konstanten Ladung (-1) behandelt. Zusätzlich wird eine Punktladungswolke aufgenommen, die eine korrekte Behandlung des elektrostatischen Potentials des

Wirtsgitters gewährleistet und deren Erzeugung im folgenden ausgeführt wird. Durch eine reine Vergrößerung des Wirtsgitters und der Zahl, der das Gastmolekül umgebenden Punktladungen würde nur eine sehr langsame Konvergenz des elektrostatischen Potentials am Ort des Thionins erreicht. Das Madelungpotential kann aber effizienter wiedergegeben werden. Zu diesem Zweck wird eine Methode von Frantz *et al.*, die das Madelungpotential für eine gegebene Einheitszelle berechnet, diese an eine Punktladungsverteilung anpaßt und somit für quantenchemische Ladungsberechnungen zugänglich macht [60], für die vorliegende Arbeit erweitert. Dazu wurde eine kugelschalenförmige Punktladungswolke von 477 Punktladungen mit einem Radius von 25 Å erzeugt und um die kristallographische Einheitszelle des Zeoliths NaY plazierte. Das Madelungpotential der kristallographischen Einheitszelle wurde basierend auf den durch das Zeolithkraftfeld vorgegebenen Ladungen berechnet, und die Punktladungen der kugelschalenförmigen Punktladungswolke derart angepaßt, daß diese zusammen mit den Partialladungen tragenden Atomen der Einheitszelle das Madelungpotential korrekt wiedergeben. In der Folge muß nun für den Schritt der quantenchemischen Partialladungsberechnung die Punktladungswolke korrekt um die dem Thioninmolekül nächsten Einheitszelle des Zeolithwirtes ausgerichtet werden und zusammen mit den Punktladungen des Wirtsgitters dem *ab-initio*-Programm übergeben werden. Diese Ausrichtung der Einheitszelle erfolgt durch Ferro-Herrmanns-Anpassung [61] der kristallographischen Einheitszelle an die dem Thionin am nächsten liegende, in der Simulation benutzte Einheitszelle. Auf diese Weise wird der Effekt der Diffusion des Systemgesamtschwerpunktes während einer MD-Simulation durch die Benutzung des Temperierungsalgorithmus ausgeglichen. Als Ergebnis resultieren an das elektrostatische Potential des NaY angepaßte Partialladungen des Gastmoleküls, wobei sowohl der Einfluß lokaler Geometrieänderungen des Wirtes, als auch der Einfluß der dreidimensionalen Periodizität des Wirtsgitters berücksichtigt wird. Die durch lokale Geometrieänderungen des Wirtes hervorgerufenen Abweichungen des Madelungpotentials vom für die ideal kristallographische Einheitszelle berechneten Madelungpotential sind voraussichtlich sehr klein, weil das Zeolithkraftfeld so parametrisiert wurde, daß bei 0 K die Struktur der simulierten Einheitszelle annähernd gleich der idealen kristallographischen Einheitszelle ist [45].

Der selbstkonsistente Zyklus ist notwendig, weil durch eine Änderung der Partialladungen und damit des Kraftfeldes eine Änderung der Lage des Gastmoleküls im Wirtsgitter verursacht wird. Fortgesetzte Iteration bis zur strukturellen und energetischen Konvergenz liefert schließlich den gewünschten Satz an lokalen, an die *ab-initio*-PES angepaßten Minima.

3.2.2. Verwendete Simulationsparameter. Zur praktischen Anwendung des in Abschn. 3.2.1 beschriebenen AGOLM wurde mit den in Tabelle 1 angegebenen nichtbindenden Parametern des Thioninkations ein Kraftfeld erstellt, mit dem bei 1000 K eine MD-Hochtemperaturtrajektorie über 5 ns simuliert wurde. Alle 6,25 ps wurde eine Momentaufnahme der Simulationsbox gespeichert, so daß insgesamt 800 Strukturen resultierten. Zur Unterscheidung werden die Strukturen in der Reihenfolge ihrer Erzeugung von 1 bis 800 durchnummeriert. Jede dieser Strukturen durchlief anschließend die iterative Kraftfeldverfeinerung. Der über 10 ps laufende MD-Minimierungsschritt stellte sicher, daß die in ihn eingehende Struktur nach Beendigung der Simulation eine Temperatur von 0 K und damit keine kinetische Energie mehr hatte. Die der Partialladungsberechnung dienenden quantenchemischen CHELPG-Rechnungen (vgl. Abschn. 2.1.3) wurden in den ersten sieben Zyklendurchläufen auf dem Niveau B3LYP/3-21G**, in den folgenden zehn Iterationen auf dem Niveau B3LYP/6-31G* (vgl. Abschn. 2.1.1, 2.1.2) durchgeführt. Insgesamt wurden für jede der 800 Ausgangsstrukturen 17 Iterationen durchgeführt, die von 0 bis 16 durchnummeriert sind. Der Basissatzwechsel wurde vorgenommen, um Aufschluß über die Abhängigkeit der erzeugten Strukturen, die den lokalen Minima entsprechen vom verwendeten Basissatz zu erhalten. In Tab. 2 ist ein Überblick über die den verwendeten Kraftfeldern zugrundegelegten Basissätze während der Iterationszyklen dargestellt. Die in einem Iterationszyklus ausgerechneten Partialladungen gehen erst im *nächsten* Iterationszyklus in die Kraftfeldminimierung ein. Dadurch erfolgten zwar in zehn Iterationszyklen Partialladungsberechnungen mit dem Basissatz 6-31G* (die Nummern 7, ..., 16), der Effekt auf das Kraftfeld ging aber nur in neun Iterationen ein (die Nummern 8, ..., 16).

TABELLE 2. Überblick über die durchgeführten Iterationen und eingesetzten Basisätze des Minimierungsalgorithmus. Auf die Spalte 'Phase' wird in Abschn. 3.3 eingegangen.

Iteration	Basissatz	Phase	Bemerkung
0	6-31+G*	A	Vakuumkraftfeld NaY/Thionin
1 bis 7	3-21G**	B	Partialladungsanpassung
8 bis 16	6-31G*	C	Partialladungsanpassung

3.3. Nomenklatur

Die Diskussion der Ergebnisse des AGOLM wird durch die Einführung einiger Begriffe vereinfacht. Im folgenden wird jede aus der Hochtemperaturtrajektorie stammende in die iterative Kraftfeldverfeinerung eingehende Struktur als *Ausgangsstruktur* bezeichnet. Demnach existiert eine Menge von durchnummerierten Ausgangsstrukturen. Die Durchführung des AGOLM ergibt für jede Iteration eine Struktur, mithin für jede Ausgangsstruktur eine Folge von Strukturen, die als *Strukturfolge* bezeichnet werden soll. Die energetische und strukturelle Konvergenz dieser Strukturfolge resultiert schließlich in einer *Zielstruktur*, die einem gesuchten lokalen Minimum der PES des Systems entspricht. Für jede Struktur einer Strukturfolge können eine Vielzahl von physikalischen Größen berechnet werden. Damit ergeben sich aus der Kenntnis der Strukturfolge Sequenzen von Datenpunkten, die als Datenfolgen bezeichnet werden. So eine Datenfolge kann z. B. die Aneinanderreihung der potentiellen Energie jeder Struktur einer Strukturfolge sein. Datenfolgen spielen besonders bei der Konvergenzanalyse eine große Rolle (vgl. Abschn. 4.1). Die Werte der zu einer bestimmten Zielstruktur gehörenden physikalischen Eigenschaften ergeben sich entsprechend als die Grenzwerte der Datenfolgen dieser physikalischen Eigenschaften durch Mittelung über die entsprechenden stabilisierten Datenfolgenbereiche (vgl. Abschn. 3.5 und 4.1).

AGOLM kann im vorliegenden Fall in drei aufeinanderfolgende Phasen eingeteilt werden (vgl. Tab. 2), die sich in der Anpassung der Thioninladungen an die äußere Umgebung voneinander unterscheiden, und die im folgenden als A, B und C bezeichnet werden sollen. Phase A ist gekennzeichnet dadurch, daß keine Ladungsanpassung stattfindet. Dementsprechend beinhaltet Phase A die jeweils erste minimierte Struktur einer Strukturfolge (=Zielstruktur der Phase A) und damit das in der ersten Iteration

des AGOLM durch MD-Minimierung mit dem Vakuumkraftfeld gefundene lokale Minimum. Die Ladungsanpassung an die Zeolithumgebung erfolgt in den Phasen B und C, die sich dabei nur durch die Größe des zur Ladungsberechnung eingesetzten Basissatzes, 3-21G** bzw. 6-31G* unterscheiden. Für diese beiden letztgenannten Phasen wird für jede Strukturfolge nach Konvergenzfeststellung (in Abschn. 4.1) eine Zielstruktur bestimmt. Damit existiert für jede hier angesprochene Phase des AGOLM eine Zielstruktur für die entsprechend der oben stattgefundenen Diskussion physikalische Eigenschaften quantifiziert werden können.

3.4. Definition eines Koordinatensystem im Superkäfig

In diesem Abschnitt wird ein Koordinatensystem beschrieben, das es ermöglicht, exakt die Position und die Orientierung des Thioninmoleküls im Superkäfig anzugeben. Das Koordinatensystem ist dabei so gewählt, daß die Orientierungen des Gastmoleküls relativ zum Wirtsgitter direkt miteinander verglichen werden können, was für die Auswertung der erzeugten lokalen Minima im Hinblick auf Adsorptionsplätze, sowie die Verfolgung von Strukturänderungen während der in Abschn. 3.2.1 beschriebenen iterativen Kraftfeldverfeinerung von Bedeutung ist. Die Koordinatendefinition wird durch die Starrkörperapproximation des Thioninmoleküls erheblich vereinfacht. Dadurch werden insgesamt nur sechs Koordinaten benötigt: jeweils drei um die Lage und die Orientierung des Gastmoleküls zu beschreiben. Zur Berechnung der Koordinaten wird so vorgegangen, daß zunächst das dem Thioninmolekülmittelpunkt (TMM) geometrisch nächste Superkäfigzentrum (SKZ) bestimmt wird. Um ein SKZ sind die 12-T-Fenster tetraedrisch angeordnet. Die 12-T-Fenster (ZTF) werden entsprechend dem Abstand ihres Mittelpunktes zum TMM geordnet, so daß das ZTF mit dem zum TMM nächsten Fenstermittelpunkt das ZTF1, das zweitnächste das ZTF2 ist, usw.. Für die Charakterisierung der Lage des Gastmoleküls im Wirt spielen die ZTF 1 und 2 eine besondere Rolle (siehe Abb. 3.4.1). Der Abstand d_{w1} des TMM zum Mittelpunkt des ZTF1 bestimmt zusammen mit den Winkeln ω und τ die Lage des TMM relativ zu den ZTF 1 und 2.

Zusätzlich zum Abstand d_{w1} werden an manchen Stellen dieser Arbeit die Abstandskoordinaten d_{sc} und d_{w2} verwendet, die den Abstand des TMM zum SKZ bzw. zum zweitnächsten ZTF-Mittelpunkt angeben.

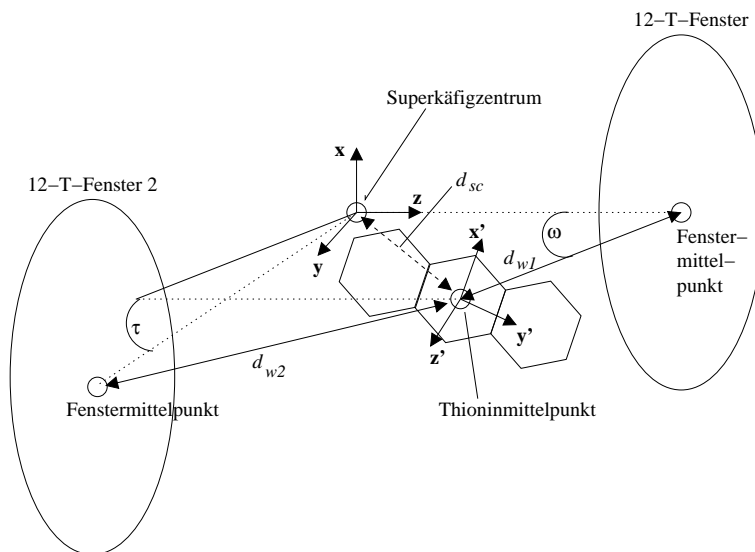


ABBILDUNG 3.4.1. Schematische Darstellung des im Superkäfig definierten Koordinatensystems zur Beschreibung der Thioninlage mittels (d_{sc}, d_{w1}, d_{w2}) bzw. (d_{w1}, ω, τ) . Die darüberhinaus eingezeichneten Koordinatensysteme $\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}$ und $\mathbf{x}', \mathbf{y}', \mathbf{z}'$ dienen der Berechnung der Eulerwinkel ϕ, θ, ψ , auf die in Anhang B ausführlich eingegangen wird.

Die Orientierung des starren Gastmoleküls wird durch Eulerwinkel ϕ, θ, ψ beschrieben, deren Berechnung zwischen einem im SKZ definierten kartesischen Koordinatensystem $\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}$, dem Laborsystem, und dem im TMM definierten kartesischen Koordinatensystem $\mathbf{x}', \mathbf{y}', \mathbf{z}'$, dem Molekülsystem erfolgt. In Tab. 3 ist die Periodizität der hier eingeführten Winkel ohne Berücksichtigung der Symmetrie des Wirt/Gast-Systems angegeben. Die Definition der Eulerwinkel hängt davon ab, in welcher Reihenfolge um welche Achse gedreht wird. Die in dieser Arbeit angegebenen Eulerwinkel basieren auf einer sog. zxz -Drehung, d. h., der erste Winkel, ϕ , definiert eine Drehung um die z -Achse des auf das Referenzsystem abzubildenden Koordinatensystems, der zweite Winkel, θ , definiert eine Drehung um die entsprechende x -Achse und der letzte Winkel, ψ , eine abermalige Drehung um die z -Achse. Der Definition des Laborkoordinatensystems wird die zuvor bestimmte Abstandsreihenfolge der ZTF zugrundegelegt. Dazu wird das Dreiein **ZTF1-SKZ**, **ZTF2-SKZ** und **ZTF3-SKZ** durch das *Erhard-Schmidtsche-Orthogonalisierungsverfahren* [62] zu einem orthogonalen Koordinatensystem gemacht, wobei darauf geachtet wird, daß die z -Achse dieses Koordinatensystems in Richtung des ZTF1-Mittelpunktes

TABELLE 3. Periodizität der eingeführten Winkel ohne Berücksichtigung der Symmetrie des Wirt/Gast-Systems. Durch die Symmetrie des Wirt/Gast-Systems und die Symmetriebrechung durch die Erfordernis der Rechtshändigkeit erhöht sich die Periodizität für τ , θ und ψ (vgl. Abschn. 4.2.2).

Winkel	Periodizität [°]
ω	360
τ	120
ϕ	360
θ	180
ψ	360

weist. Die Definition des Molekülsystems geht aus von einzelnen Thioniatomen und erfolgt dermaßen, daß die x-Achse immer vom TMM in Richtung S_1 verläuft, die z-Achse vom TMM in Richtung des Normalenvektors und die y-Achse orthogonal zu diesen beiden in der Molekülebene. Bei beiden Koordinatensystemen wird auf Rechtshändigkeit geachtet. Diese Voraussetzung einer korrekten Winkelberechnung führt allerdings im Fall des Laborsystems dazu, daß formal eine Symmetriebrechung dergestalt erfolgt, daß symmetrisch äquivalente Orientierungen des Thionins im Superkäfig zu verschiedenen Eulerwinkeln θ und ψ führen. Bei genauerer Nachprüfung zeigt sich, daß θ und ψ eine höhere Periodizität haben, als nach Definition zu erwarten (vgl. Tab. 3), was eine Folge der formalen Symmetriebrechung und der hohen Symmetrie des NaY und des Thionins ist. Die genaue Vorgehensweise zur Berechnung der Eulerwinkel wird in Anhang B angegeben.

Aufgrund der geschilderten formalen Symmetriebrechung für die Eulerwinkel werden für das agglomerative Clustering nur Abstandskoordinaten benutzt, womit außerdem der Vorteil einheitlicher Wichtungsfaktoren verbunden ist (vgl. Abschn. 3.6 und 5.1).

Bei Verwendung dieses Koordinatensystems (d_{w1} , ω , τ , ϕ , θ , ψ) ist zu beachten, daß eine Veränderung der Lage des Thionins während des AGOLM dazu führen kann, daß ein anderes 12-T-Fenster als Grundlage der Koordinatendefinition benutzt wird. Um die daraus resultierenden Unstetigkeiten der Koordinaten für Betrachtungen, bei denen der *Verlauf* der Datenfolgen im Vordergrund steht (vgl. Kap.. 4.1 und 4.2) zu vermeiden, wird

ein Referenzkoordinatensystem definiert, für das die Thioninmittelpunkt-Fenstermittelpunkt-Abstände der *ersten* AGOLM-Iteration maßgeblich sind. Dieses Referenzsystem bleibt konstant während aller folgenden AGOLM-Iterationen. Für den Vergleich von Strukturen *verschiedener* Strukturfolgen zu bestimmten 'Zeitpunkten' des iterativen Verfahrens wird also, wie oben beschrieben, der jeweils aktuell dem Thioninmittelpunkt nächste 12-T-Fenstermittelpunkt für die Definition des Koordinatensystems verwendet, während für den Vergleich der Thioninpositionen *innerhalb* einer Strukturfolge keine Aktualisierung des Koordinatensystems gegenüber der ersten AGOLM-Iteration stattfindet (Referenzkoordinatensystem).

Als besonderer Vorteil des so definierten Koordinatensystems läßt sich zusammenfassen, daß durch Ausnutzung der Symmetrie des Zeoliths NaY Gastmolekülorientierungen unabhängig davon, in welchem Superkäfig sich das Gastmolekül befindet, und unabhängig von dem 12-T-Fenster, vor dem das Gastmolekül sitzt, verglichen werden können.

3.5. Konvergenzanalyse

Die durch den in Abschn. 3.2.1 beschriebenen AGOLM erzeugten Strukturfolgen müssen auf ihr Konvergenzverhalten hin untersucht werden, um eine Aussage darüber zu ermöglichen, wie praktikabel das Verfahren ist. Unter Konvergenz wird in diesem Zusammenhang strukturelle und energetische Konvergenz einer Ausgangsstruktur über die Zahl der Zyklusdurchläufe verstanden. Strukturelle Konvergenz bedeutet, daß die jeweiligen Koordinaten des in Abschn. 3.4 definierten Koordinatensystems konvergiert sind. Für die Überprüfung der energetischen Konvergenz wird die sich nach dem Schritt der MD-Minimierung ergebende Gesamtenergie E_{Ges} , die auf dem aktuell verwendeten Kraftfeld basiert, herangezogen. Die während der Dichtefunktionalrechnungen bestimmte quantenchemische Energie wird hier nicht weiter berücksichtigt, weil sie für ein physikalisch nicht für das Gesamtsystem repräsentatives Modell, wie es während der MD-Simulationen benutzt wird, ausgerechnet wird.

Prinzipiell ist es natürlich schwierig, für eine begrenzte Anzahl von Datenpunkten, die nicht durch eine transparente mathematische Vorschrift gegeben sind, sondern durch numerische Experimente, von Konvergenz im

mathematischen Sinne zu reden. In dieser Arbeit wird der pragmatische Ansatz verfolgt, daß, falls sich das System nach offensichtlichen anfänglichen Schwankungen in einen bestimmten Zustand stabilisiert hat, von Konvergenz gesprochen werden kann.

Eine Konvergenzüberprüfung durch eine rein visuelle Betrachtung ist nahezu undurchführbar: Zum einen ist die Zahl der zu prüfenden Graphen sehr groß (800 Strukturfolgen mal 7 zu überprüfende physikalische Größen = 5600 zu überprüfende Datenfolgen), zum anderen sind die Kurvenverläufe sehr unterschiedlich und dementsprechend nur schwierig visuell zu vergleichen. Wünschenswert ist deshalb, ein Konvergenzkriterium zu finden, daß eine automatische Überprüfung und damit auch einen Vergleich aller Strukturfolgen ermöglicht. In dieser Arbeit wird dies wie folgt bewerkstelligt. Es sei $P = \{p_1, \dots, p_m\}$ die Menge der auf Konvergenz zu überprüfenden physikalischen Größen des Systems und $S = \{s_1, \dots, s_{800}\}$ die Menge der Strukturfolgen. Für jedes $p \in P$ und $s \in S$ existiert eine Folge von Datenpunkten $Y_{s,p} = (y_0^{s,p}, y_1^{s,p}, \dots, y_n^{s,p})$ dergestalt, daß $y_i^{s,p}$ den Wert der physikalischen Größe p für die entsprechende Struktur der Strukturfolge s nach Beendigung der Iteration Nr. i darstellt. Für jede Datenfolge $Y_{s,p}$ werden durch Berechnung der Standardabweichung für Subfolgen der Länge o neue Folgen $R_{s,p}^o$ generiert. Die Anzahl der Subfolgeelemente o ist eine natürliche Zahl aus dem Intervall $[3; \dots; o_{max}]$. Jedes Element $r_i^{s,p} \in R_{s,p}^o$ wird dem Element $y_{i+o-1}^{s,p} \in Y_{s,p}$ zugeordnet. Auf diese Weise kann für jeden Datenpunkt $y_i^{s,p}$ mit $i \geq o_{max}$ der Wert der Standardabweichung der Subfolge $y_i^{s,p}, y_{i-1}^{s,p}, \dots, y_{i-o+1}^{s,p}$ angegeben werden. Eine Datenfolge $Y_{s,p}$ wird jetzt als konvergiert betrachtet, wenn zumindest für das letzte Element, $y_n^{s,p}$, alle ihm zugeordneten Standardabweichungen $r_n^{s,p,o}$ mit $o = 3, \dots, o_{max}$ kleiner als eine vorzugebende Toleranzgrenze t_p sind. Um diese Toleranzgrenzen für jedes $p \in P$ zu ermitteln, wird in dieser Arbeit so vorgegangen, daß die Toleranzgrenzen t_p auf empirisch bestimmte, minimale Werte gesetzt werden, und iterativ um vorgegebene Inkremente erhöht werden, bis die t_p so groß geworden sind, daß für alle s, p, o die Bedingung $r_i^{s,p,o} < t_p$ immer erfüllt ist. Bei jeder Iteration wird dabei immer nur das t_p inkrementiert, für das $H_{s,p} \cdot (r_i^{s,p,o} - t_p) / t_p$ maximal ist, wobei $H_{s,p}$ die relative Häufigkeit ist, mit der die $r_i^{s,p,o}$ kleiner als t_p waren. Auf diese Weise wird bei einer Iteration immer nur das t_p inkrementiert, für das entweder die Bedingung $r_i^{s,p,o} < t_p$ sehr häufig nicht erfüllt war, oder für das die Abweichung

$(r_i^{s,p,o} - t_p)/t_p$ sehr groß ist (oder beides). Für jedes $s \in S$ wird festgehalten, in welchem Iterationszyklus iz es konvergierte, und welche Datenpunkte als konvergiert zu betrachten sind. Auf diese Weise existiert mit iz ein quantitatives Maß für die Güte der Konvergenz der untersuchten Datenfolge für gegebene $p \in P$ und $s \in S$. Je kleiner iz , desto besser ist die Konvergenz, weil die entsprechenden Toleranzschwellen t_p noch sehr klein sind. Durch die lineare Inkrementierung der Toleranzschwellen folgt: je größer die Anzahl an Inkrementierungen, desto langsamer (schlechter) die Konvergenz. Die Schnelligkeit der Konvergenz des Gesamtverfahrens kann auch für jede Datenfolge angegeben werden, weil detaillierte Informationen über die zum konvergierten Bereich der Folge zugehörigen Datenpunkte existieren. Zur genauen Angabe, wieviele Strukturfolgen als konvergiert betrachtet werden, wird ein Konvergenzquotient Q definiert, der die Zahl an Zielstrukturen mit bestätigter Konvergenz bezogen auf die Anzahl der Ausgangsstrukturen angibt.

Die Anwendung des hier beschriebenen iterativen Verfahrens erfolgt solange, bis durch die erreichte Höhe der Toleranzschwellen alle Strukturfolgen als konvergiert betrachtet werden. Die genaue Untersuchung der iz -Werte für jede Strukturfolge zeigt dann, daß im vorliegenden Fall (vgl. Abschn. 4.1.1) bis zu einem bestimmten Grenzwert von iz Strukturfolgen relativ schnell und einfach als konvergiert erkannt werden, dann jedoch, besonders gegen Ende des Verfahrens, sehr viele weitere Iterationen durchzuführen sind, bevor die letzten Strukturfolgen als konvergiert betrachtet werden. Diese bis zuletzt übrig gebliebenen Strukturfolgen sind dann diejenigen, für die eine separate visuelle Überprüfung im Hinblick auf ihre Konvergenz durchgeführt werden muß (vgl. Abschn. 4.1.2).

Der Einsatz von zwei verschiedenen Basissätzen zur quantenchemischen Ladungsberechnung während der Durchführung des AGOLM bedingt in den meisten Fällen zwischen Iteration 7 und 8, wenn der Basissatzwechsel vorgenommen wird, einen Sprung in den Werten der physikalischen Eigenschaften des Systems. Aus diesem Grund wird die Konvergenzanalyse zweimal durchgeführt: Einmal für den Bereich der Datenpunkte 3 bis 7, das zweite Mal für die Datenpunkte 8 bis 16 der Datenfolgen. Auf diese Weise kann der Einfluß des Basissatzwechsels auf die erhaltenenen Ergebnisse quantifiziert werden. Damit können für die sieben mit dem Basissatz

TABELLE 4. Die auf Konvergenz geprüften physikalischen Größen mit ihren Startwerten und Inkrementen für die iterative Konvergenzanalyse. Das Suffix 'ref' bedeutet, daß die damit bezeichneten Koordinaten aus dem Referenzkoordinatensystem erhalten wurden (vgl. Abschn. 3.4).

Physikalische Größe	Startwert	Inkrement
Energie E_{ges} [kJ/mol]	0.01	0.01
Abstand $d_{sc,ref}$ [Å]	0.001	0.001
Abstand $d_{w1,ref}$ [Å]	0.001	0.001
Winkel ω_{ref} [°]	0.01	0.01
Winkel ϕ_{ref} [°]	0.01	0.01
Winkel ψ_{ref} [°]	0.01	0.01
Winkel θ_{ref} [°]	0.01	0.01

3-21G** erzeugten Datenpunkte (Phase B), für die $o_{max} = 5$ gesetzt wurde, potentiell die Punkte (3), 4, 5, 6 und 7 als konvergiert bestimmt werden. Für die neun mit 6-31G* erzeugten Datenpunkte (Phase C), für die $o_{max} = 6$ war, können hingegen potentiell die Punkte 8, 9, ..., 16 konvergiert sein. Diese Unterscheidung in o_{max} war notwendig, weil sich empirisch zeigt, daß eine direkt aus der Hochtemperaturtrajektorie resultierende Struktur in vielen Fällen bei Durchlaufen des AGOLM ein gewisses 'Einschwingverhalten' zeigt, das sich in der Regel über die ersten drei bis vier Iterationszyklen erstreckt. Deshalb beschränkt sich die Untersuchung für Phase B auf die fünf Datenpunkte 3-7, weshalb auch maximal RMS-Subfolgen von fünf Elementen ($o_{max} = 5$) gebildet werden können. Weiterhin wurden nicht alle Koordinaten des in Abschn. 3.4 beschriebenen Koordinatensystems unverändert übernommen; statt der Koordinate τ wurde zusätzlich zu dem Abstand d_{w1} ein zweiter Abstand, d_{sc} , in die Konvergenzanalyse aufgenommen. Dies geschah wegen des geringeren Fehlers, den eine Abstandsmessung im Vergleich zu einer Winkelbestimmung hat. Die geprüften Koordinaten sind zusammen mit ihren Startwerten und den für sie gewählten Inkrementen in Tabelle 4 beschrieben. Das Subskript 'ref' bei den Koordinaten deutet darauf hin, daß diese Koordinaten für die gesamte Strukturfolge mit dem Referenzkoordinatensystem der Ausgangsstruktur berechnet wurden (vgl. Abschn. 3.4).

3.6. Agglomeratives Clustering

Zumindest einige der durch Anwendung des AGOLM resultierenden Zielstrukturen werden dem gleichen lokalen Minimum entsprechen. Aufgabe der hier ausgeführten Methode ist es, die entstandenen Strukturen nach struktureller und energetischer Ähnlichkeit zu sog. Clustern zusammenzufassen. Zu diesem Zweck wird ein als “agglomeratives Clustering” bezeichnetes Verfahren angewendet, in dessen Verlauf für jede ein lokales Minimum repräsentierende Zielstruktur (vgl. Abschn. 3.3) ein Abstandsmaß zu jeder anderen Zielstruktur berechnet wird. Liegt dieses Abstandsmaß unter einem empirisch festgestellten Wert B , dann werden die entsprechenden Zielstrukturen zu einem Cluster zusammengefaßt. Dabei wird so vorgegangen, daß einzeln die Abstände der Strukturen miteinander verglichen werden. Liegt ein Abstandsmaß unter dem Schrankenwert B , wird ein Cluster aus den beteiligten lokalen Minima gebildet und die Abstände der verbleibenden lokalen Minima und bereits gebildeten Cluster zum neugebildeten Cluster aktualisiert. Diese neuen Abstände sind dadurch gekennzeichnet, daß jeweils der bisherige maximale Abstand zwischen den verbleibenden Minima/Clustern und allen Elementen des neugebildeten Clusters (*complete linkage*) für die Aktualisierung genommen wird. Der Schrankenwert B bleibt dabei konstant. Die Clusterbildung ist beendet, wenn alle verbleibenden Abstände größer als B sind.

Das Abstandsmaß zwischen allen N Zielstrukturen kann in Form einer $N \times N$ Abstandsmatrix angegeben werden, wobei jedes Element a_{ij} berechnet wird nach [63]:

$$a_{i,j} = \sqrt{\sum_{k=1}^P \rho_k^2 x_{i,j,k}^2} \quad (3.6.1)$$

Die Summe im Radikand der Gl. 3.6.1 läuft dabei über alle P physikalischen Größen, die zur Charakterisierung der lokalen Minima und damit zur Abstandsberechnung herangezogen werden. Die ρ_k im Radikand sind Wichtungsfunktionen, die zweierlei gewährleisten: Zum einen wird die entsprechende physikalische Eigenschaft für die Abstandsberechnung dimensionslos gemacht und zum anderen wird eine der Gewichtung der Größe angemessene Skalierung durchgeführt. Für die Berechnung der $x_{i,j,k}$ werden zwei Fälle unterschieden, je nachdem, ob periodische oder nichtperiodische Größen vorliegen. Für letztere gilt:

$$x_{i,j,k} = v_{i,k} - v_{j,k} \quad (3.6.2)$$

wobei die $v_{i,k}, v_{j,k}$ die Werte der entsprechenden physikalischen Größe k für die Zielstrukturen i und j darstellen. Für periodische Größen mit einer Periode R gilt [63]:

$$x_{i,j,k} = \begin{cases} (v_{i,k} - v_{j,k}) \bmod R, & |(v_{i,k} - v_{j,k}) \bmod R| \leq \frac{R}{2} \\ R - |(v_{i,k} - v_{j,k}) \bmod R|, & |(v_{i,k} - v_{j,k}) \bmod R| > \frac{R}{2} \end{cases} \quad (3.6.3)$$

Dabei ist mod in Gl. 3.6.3 die Modulo-Funktion. Die Anwendung des Clustering führt zu der Information, wieviele Zielstrukturen so ähnlich sind, daß sie einem einzelnen lokalen Minimum entsprechen. In der Folge werden auch die Cluster als lokale Minima bezeichnet. Die Anwendung des agglomerativen Clusterings und die damit erhaltenen Ergebnisse sind in Kap. 5.1 dargestellt.

KAPITEL 4

Konvergenz und Vergleich der AGOLM-Phasen

Die Anwendung des AGOLM führt zu einer Menge S bestehend aus Strukturfolgen. Der Nachweis der Konvergenz dieser Strukturfolgen und die Analyse des Einflusses der implizit durch AGOLM berücksichtigten Polarisierbarkeit auf physikalische Observable ist das Thema dieses Kapitels.

4.1. Konvergenzverhalten des AGOLM

Der Einsatz der in Abschn. 3.5 eingeführten Konvergenzanalyse ermöglicht quantitative Aussagen zu den folgenden Teilaspekten der allgemeinen Frage nach dem Konvergenzverhalten. Zunächst wird in Abschn. 4.1.1 auf die Qualität der Konvergenz der Strukturfolgen eingegangen. Die dort durchgeführte Analyse zeigt auf, daß einige Strukturfolgen als schlecht konvergiert betrachtet werden müssen. Auf diese Strukturfolgen wird in Abschn. 4.1.2 eingegangen.

Im folgenden wird verkürzend einfach von 3-21G**- oder 6-31G*-Bereich der Datenpunkte gesprochen (entsprechend den Phasen B und C des AGOLM), womit jeweils der Bereich der Datenfolge gemeint ist, bei dem der entsprechende Basissatz dem Ladungsberechnungsschritt des AGOLM zugrundelag.

4.1.1. Qualität der Konvergenz. Durch 'Qualität der Konvergenz' wird ausgedrückt, daß es hier darum geht, wie eng die Datenfolgen um einen Grenzwert liegen, d. h., wie klein das Intervall der Datenpunkte um den Grenzwert ist. Diese Intervallgröße wird quantifiziert durch das in Abschn. 3.5 beschriebene iterative Verfahren zur Ermittlung von Iterationszyklenzahlen iz durch Berechnung von Subfolgenstandardabweichungen r und deren Prüfung gegen Toleranzschwellen t_p . Da die Toleranzschwellen pro Iteration linear inkrementiert werden falls $r > t_p$, ist die Iterationszyklenzahl iz damit proportional der Konvergenzqualität. Je kleiner iz , desto kleiner sind die t_p und desto besser ist die Strukturfolge konvergiert, d. h.,

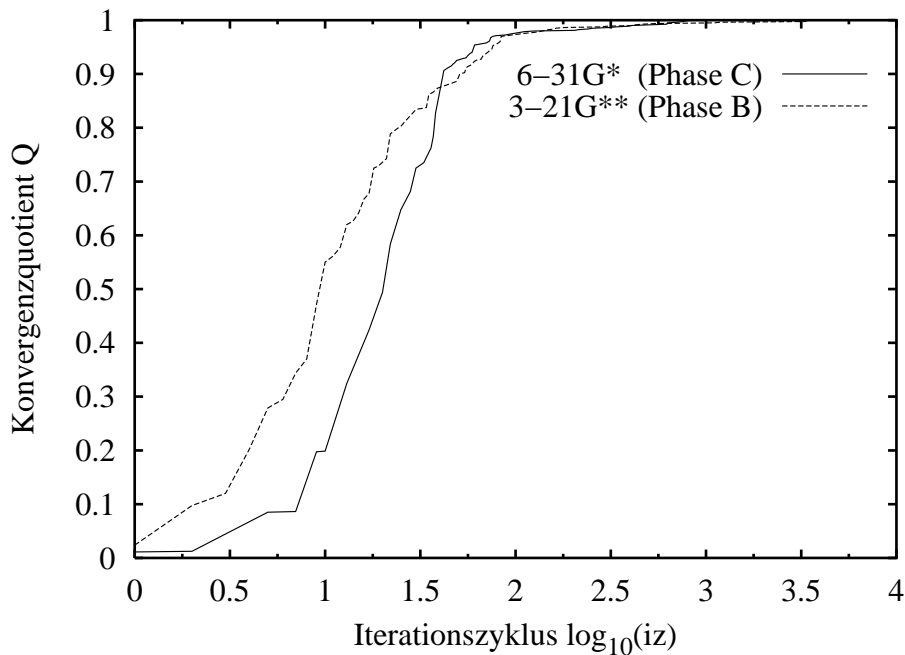


ABBILDUNG 4.1.1. Qualität der Konvergenz des Minimierungsalgorithmus. Zwecks besserer Visualisierbarkeit ist der dekadische Logarithmus von iz auf der Abszisse aufgetragen. Je kleiner $\log_{10}(iz)$, desto besser sind die Strukturfolgen konvergiert.

desto kleiner ist das Intervall der Datenpunkte um den zu bestimmenden Grenzwert. Festzustellen, ob eine iz -Grenze (genannt Konvergenzgrenze) zwischen Konvergenz und Nichtkonvergenz existiert und wenn ja, diese anzugeben, ist die Aufgabe der Auswertung in diesem Abschnitt. Dazu ist das Ergebnis der Ermittlung von iz für die 800 zu untersuchenden Strukturfolgen für beide AGOLM-Phasen in Abb. 4.1.1 dargestellt. Hier ist auf der Ordinate der Konvergenzquotient Q (= Anzahl als konvergiert eingestufte Strukturfolgen durch die Gesamtzahl der Strukturfolgen) gegen den dekadischen Logarithmus der Iterationszykluszahl iz aufgetragen. Das Konvergenzverhalten ist in beiden Fällen sehr ähnlich. Sehr schnell, noch innerhalb der ersten hundert Iterationen, werden über 95 % der Strukturfolgen durch das Verfahren als konstant erkannt, während danach deutlich mehr Iterationen nötig sind, bis ein Konvergenzquotient von 1 erreicht wird. Die Kurve, die die mit dem Basissatz 3-21G** erhaltenen Ergebnisse zusammenfaßt, braucht für den größten Teil der Strukturfolgen (90 %) weniger

TABELLE 1. Werte der Toleranzschwellen t_p zu bestimmten Konvergenzquotienten für die Datenpunkte 4 bis 7 (Basis-satz 3-21G**).

Konvergenzquotient	0,95250	0,970	0,98125	0,990	0,99375	1,000
Zielstrukturen	762	776	785	792	795	800
Iteration	76	84	143	415	547	3395
E_{ges} [kJ/mol]	0,39	0,42	0,74	2,07	2,80	12,92
$d_{sc,ref}$ [Å]	0,004	0,005	0,007	0,023	0,029	0,177
$d_{w1,ref}$ [Å]	0,006	0,007	0,014	0,036	0,043	0,472
ω_{ref} [°]	0,05	0,06	0,08	0,23	0,30	1,85
ϕ_{ref} [°]	0,10	0,11	0,16	0,49	0,68	4,25
ψ_{ref} [°]	0,11	0,12	0,17	0,46	0,58	3,76
θ_{ref} [°]	0,08	0,08	0,14	0,38	0,46	4,75

TABELLE 2. Werte der Toleranzschwellen t_p zu bestimmten Konvergenzquotienten für die Datenpunkte 8 bis 16 (Basis-satz 6-31G*).

Konvergenzquotient	0,95375	0,970	0,98000	0,990	0,99250	1,000
Zielstrukturen	763	776	784	792	794	800
Iteration	61	76	125	404	622	852
E_{ges} [kJ/mol]	0,26	0,37	0,63	1,91	3,01	3,71
$d_{sc,ref}$ [Å]	0,002	0,002	0,004	0,016	0,029	0,044
$d_{w1,ref}$ [Å]	0,003	0,003	0,005	0,014	0,025	0,037
ω_{ref} [°]	0,03	0,04	0,08	0,29	0,47	0,60
ϕ_{ref} [°]	0,22	0,22	0,22	0,60	0,77	1,02
ψ_{ref} [°]	0,09	0,11	0,22	0,84	1,18	1,82
θ_{ref} [°]	0,03	0,04	0,08	0,17	0,32	0,63

Iterationszyklen, als die 6-31G*-Kurve. Erst zur Erreichung eines Konvergenzquotienten von eins werden für Phase B deutlich mehr Iterationszyklen gebraucht, als für Phase C. In den Tabellen 1 und 2 ist dieses Verhalten für ausgewählte Konvergenzquotienten größer als 95 % mit den entsprechenden Toleranzschwellen t_p zusammengefaßt. In beiden Tabellen fällt auf, daß bis zu einem Konvergenzquotient von 99,375 % in Tab. 1, bzw. 99 % in Tab. 2 die benötigten Iterationen und damit auch die Toleranzschwellen allmählich ansteigen, während darüber hinaus ein sprunghafter Anstieg dieser Werte stattfindet.

Strukturfolgen, die nach ca. 400 Iterationen als konvergiert erkannt werden, wurden stichprobenartig visuell auf Konvergenz überprüft. Dabei ergab sich, daß tatsächlich Konvergenzquotientenwerte von 99,375 % (Tab. 1), bzw.

99 % (Tab. 2) die Grenze bilden zwischen konvergierten bzw. “nichtkonvergierten” Strukturfolgen. Das Attribut “nichtkonvergiert” wurde im letzten Satz apostrophiert, weil an dieser Stelle die Einstufung “nichtkonvergiert” nur vorläufig ist. Strenggenommen kann hier nur von (deutlich) schlechterer Konvergenzqualität gesprochen werden. Dementsprechend sind fünf Strukturfolgen im Bereich der Datenpunkte 4 bis 7 (Phase B), und neun Strukturfolgen im Bereich der Datenpunkte 8 bis 16 (Phase C) vorläufig als schlecht konvergiert zu betrachten. Auf diese “nichtkonvergierten” Strukturfolgen und die Frage, ob sie tatsächlich als nichtkonvergiert behandelt werden müssen, wird im Abschn. 4.1.2 eingegangen. Die für den größten Teil der Strukturfolgen im Bereich der Phase B gefundene „schnellere“ Konvergenz kann durch die kleineren Anforderungen (vgl. Abschn. 3.5, weniger Datenpunkte) an Konvergenz in dieser Phase erklärt werden.

Die auf den ersten Blick recht beachtliche Größe der Kraftfeldenergie-Toleranzschwelle von 2,80kJ/mol bei 99,375 %, bzw. 3,01 kJ/mol bei 99 % Konvergenzquotient relativiert sich bei Berücksichtigung der Tatsache, daß die potentielle Energie während einer MD-Simulation bei ungefähr $-3 \cdot 10^5$ kJ pro Mol Simulationszelle liegt. Diese Größenordnung ist eine Folge der Parameter und der Konstruktion des Zeolithkraftfelds. Da die Absolutwerte der Kraftfeldenergien prinzipiell nicht aussagekräftig sind, wurden die MD-Gesamtenergie, die potentielle Energie (= MD-Gesamtenergie, da nach der MD-Minimierung die kinetische Energie gleich null ist) und die Wirt-Wirt-Wechselwirkungsenergie zwecks einfacher Vergleichbarkeit so verschoben, daß der minimale, über alle 800 Strukturfolgen auftretende Wert der Gesamtenergie auf 0 gesetzt wurde.

4.1.2. Schlechtkonvergierte Strukturfolgen. Für den Bereich der mit dem Basissatz 3-21G** erzeugten Strukturen lassen sich die fünf schlecht-konvergierten Strukturfolgen klar anhand des physikalischen Verlaufs der Datenfolgen und damit auch anhand der Iterationszykluszahlen iz in zwei Kategorien einteilen (s. Tab. 3). In Abb. 4.1.2 sind beispielhaft zwei Strukturfolgen als Vertreter der beiden genannten Kategorien dargestellt, zusammen mit der sehr „gut“ konvergierten Strukturfolge 71, die zum Vergleich ebenfalls eingezeichnet ist. Der besseren Visualisierung wegen werden in dieser und der folgenden Abbildung Linien verwendet um die Datenpunkte miteinander zu verbinden. Die eine Kategorie besteht aus den Strukturfol-

TABELLE 3. Als schlechtkonvergiert klassifizierte Strukturen im Bereich der Phase B.

Strukturfolge	Iterationszyklus iz
580	1098
217	1197
28	3305
31	3389
30	3395

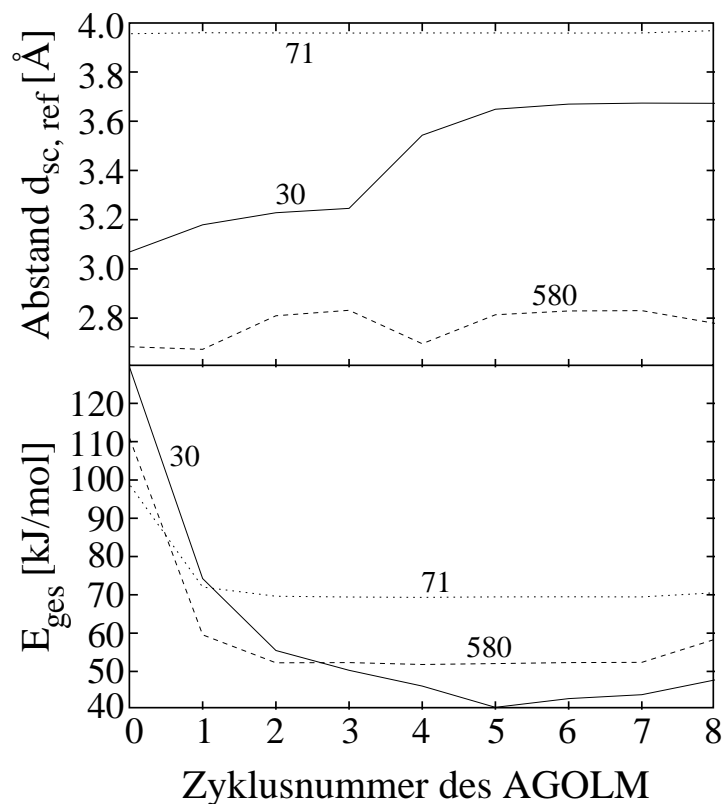


ABBILDUNG 4.1.2. Die schlechtkonvergierten Strukturfolgen 30 und 580 im Bereich des Basissatzes 3-21G**. Zum Vergleich die sehr gut konvergierte Strukturfolge 71. (Datenpunkte wegen besserer Visualisierung mit Linien verbunden.)

gen 580 und 217, die beide einen deutlichen Sprung von ungefähr 0,1 \AA in dem im oberen Diagramm der Abb. 4.1.2 dargestellten Abstand d_{w1} bei Minimierungszyklus Nr. 4 zeigen. Die Energie E_{ges} ist demgegenüber eher insensitiv und spiegelt diesen Sprung fast nicht wider. Die andere Kategorie von Strukturfolgen wird von den verbleibenden drei Folgen, 28, 31 und 30 gebildet. Diese Folgen zeigen ein sehr gutes Konvergenzverhalten,

TABELLE 4. Als schlechtkonvergiert klassifizierte Strukturfolgen des 6-31G*-Bereichs.

Strukturfolge	Iterationszyklus iz
217	622
792	622
101	627
447	628
346	707
534	759
754	782
610	852

jedoch haben sie einen etwas längeren Einschwingvorgang. Erst nach Minimierungszyklus Nr. 5 zeigen sie eine stabile Konvergenz. Um diese Folgen zur Konvergenz zu führen, wären mehr Zyklen basierend auf dem Basissatz 3-21G** während der Anwendung des AGOLM notwendig gewesen. Aufgrund der Tatsache, daß die Strukturfolgen 28, 30 und 31 nach Beendigung des Einschwingvorgangs eine gute Konvergenz zeigen, werden diese Strukturfolgen insgesamt als konvergiert gewertet. Die Grenzwerte und damit die Zielstruktur wird für diese Strukturfolgen durch Mittelung über die Datenpunkte bzw. Strukturen der Minimierungszyklen 6 und 7 erhalten. Auch die Strukturfolgen der ersten Kategorie werden nach genauerer Untersuchung zur Zielstrukturermittlung eingesetzt und demnach als konvergiert betrachtet. Der Grund dafür ist, daß wenigstens zwei andere Strukturfolgen (101 und 346) angegeben werden können, die die gleichen Werte in allen physikalischen Größen haben, aber nicht den erwähnten Sprung bei Minimierungszyklus 4 aufweisen. Dies, sowie der flache Verlauf der Energie E_{ges} sprechen dafür, daß auch für die Strukturfolgen 580 und 217 durch Mittelung über die Minimierungszyklen 6 und 7 (in denen sie mit den Folgen 101 und 346 übereinstimmen) sinnvolle Zielstrukturen angegeben werden können.

Für den Bereich der AGOLM-Zyklen 8 bis 16, die unter Zuhilfenahme des Basissatzes 6-31G* durchgeführt wurden (Phase C) sind die schlechtkonvergierten Strukturfolgen in Tab. 4 zusammengestellt. Die Betrachtung der Abb. 4.1.3, in der die acht als schlechtkonvergiert eingestuften Strukturfolgen für zwei physikalische Größen aufgetragen sind, läßt erkennen, daß

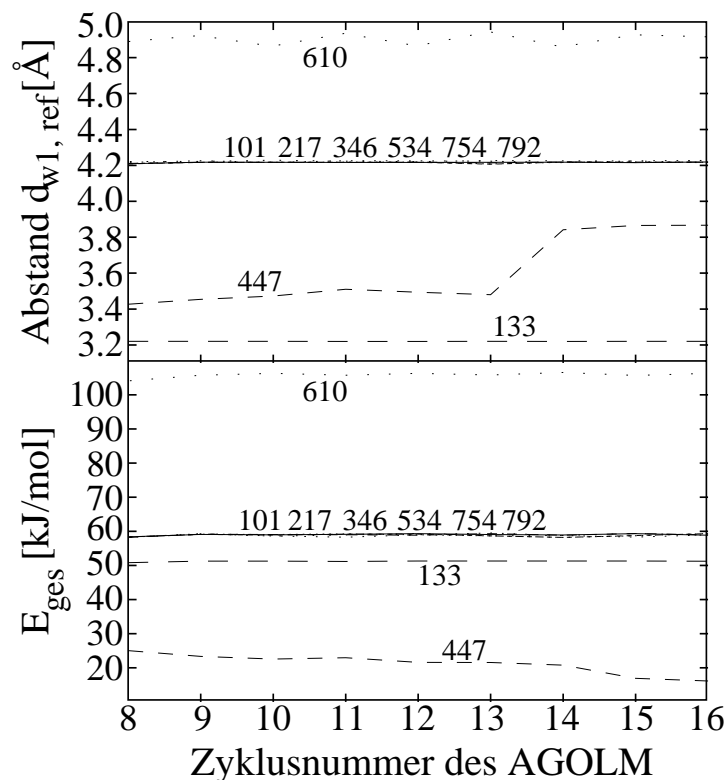


ABBILDUNG 4.1.3. Die schlechtkonvergierten Strukturfolgen 101, 217, 346, 447, 534, 610, 754 und 792 im Bereich des Basissatzes 6-31G*. Zum Vergleich die sehr gut konvergierte Strukturfolge 133. (Datenpunkte wegen besserer Visualisierung mit Linien verbunden.)

diese Strukturfolgen in drei Kategorien eingeteilt werden können. (Anzu-
merken ist, daß in diese Abbildung zum Vergleich die entsprechenden Da-
tenfolgen für die sehr „gut“ konvergierte Strukturfolge 133 zusätz-
lich eingezeichnet sind.) Die Strukturfolgen 447 und 610 können jeweils in eine
eigene Kategorie, und die Strukturfolgen 101, 217, 346, 534, 754 und 792
in die dritte Kategorie eingeordnet werden. Die letztgenannten Strukturfol-
gen zeigen prinzipiell den gleichen Verlauf, wobei hervorzuheben ist, daß
in dem Bereich der Minimierungszyklen 8 bis 16 deutliche Schwankungen
bzw. Oszillationen (ungefähr $\pm 0,01$ Å im oberen Diagramm der Abb. 4.1.3,
 $\pm 0,5$ kJ/mol im unteren Diagramm) auftreten. Die Folge 447 zeigt ein sta-
biles Verhalten der physikalischen Eigenschaften bis Zyklusdurchlauf 14.
Während dieser Iteration ergibt sich eine sprunghafte Änderung der geo-
metrischen Anordnung des Thionins im Superkäfig; die betrachtete Energie

verzeichnet eine kleine Abnahme. Die neuerreichte Konfiguration ist während der letzten beiden Minimierungszyklen stabil. Die Folge 610 ist diejenige, die während der Konvergenzanalyse des Datenpunktbereichs der Phase C die meisten Iterationen benötigte, also die größten Toleranzschwellen benötigte. Die Folge zeigt im Bereich der Datenpunkte 8 bis 16 eine deutliche Oszillation (ungefähr $\pm 0,03 \text{ \AA}$ im oberen Diagramm der Abb. 4.1.3).

An dieser Stelle soll nochmal darauf hingewiesen werden, wie wichtig die Benutzung einer automatischen Konvergenzanalyse für die vorliegende Untersuchung ist. Gerade die Kurven für die Strukturfolgen 101, 217, 346, 534, 754 und 792 in Abb. 4.1.3 machen rein visuell den Eindruck guter Konvergenz bei der verwendeten Skalierung der Ordinate. Tatsächlich gehören die genannten Strukturfolgen, wie in Abschn. 4.1.1 gezeigt werden konnte, zu den am schlechtest konvergierten Strukturfolgen.

Nichtsdestoweniger werden alle in diesem Abschnitt diskutierten Strukturfolgen nach genauerer Untersuchung als konvergiert betrachtet, was bedeutet, daß für diese Strukturfolgen durch Mittelung über die Minimierungszyklen 15 und 16 Zielstrukturen und Grenzwerte berechnet werden und sie damit in die weitere Analyse eingehen; Strukturfolge 447 wird trotz der späten Änderung struktureller Größen als konvergiert betrachtet, weil sich die zu den Minimierungszyklen 15 und 16 erreichte Struktur auch als Resultat einer anderen definitiv konvergierten Strukturfolge (Strukturfolge 585, ohne Sprung) finden läßt. Interessanterweise findet sich mit Folge 450 eine Strukturfolge, die exakt den gleichen Verlauf wie 447 hat und stabil bei der Anordnung bleibt, die Folge 447 im 14. Zyklusdurchlauf verläßt. Es scheint sich hierbei um zwei eng benachbarte lokale Minima zu handeln, die nur durch eine niedrige Potentialbarriere getrennt sind. Für Strukturfolge 610 findet sich unter den 800 erzeugten Strukturfolgen keine vergleichbare. Die in dieser Folge auftretenden Oszillationen resultieren wahrscheinlich aus einer Inkonsistenz zwischen dem zugrundegelegten Kraftfeld und der quantenchemischen PES. Die für eine Struktur A quantenchemisch berechneten Ladungen führen in der MD-Minimierung zu einer Struktur B, deren quantenchemisch berechnete Ladungen wiederum zu der Struktur A führen. Da nicht entschieden werden kann, ob eine der beiden Extremstrukturen (also Struktur A oder B) und wenn ja welche die physikalisch richtige ist, wird über die Extrema gemittelt und somit eine mittlere Struktur als Zielstruktur errechnet. Auf die Folge 610 wird nicht verzichtet, weil nicht

feststeht, ob dadurch nicht unter Umständen ein wichtiger Datensatz entfernt würde. Davon abgesehen, verlaufen die Oszillationen stabil um einen als Grenzwert anzusehenden Wert. Die Strukturfolgen der dritten Kategorie sind nahezu identisch. Sie zeigen im Bereich der Datenpunkte 8 bis 16 eine gewisse Schwankungsbreite, was ihre schlechte Einstufung während der Konvergenzanalyse erklärt. Durch die bloße Anzahl der Strukturfolgen in der dritten Kategorie wird klar, daß sie eine gewisse Signifikanz besitzen. Innerhalb dieser Strukturfolgen ist ein Beispiel für strukturelle Entartung (Spiegelsymmetrie) im Superkäfig zu finden, worauf später näher eingegangen wird (s. Abschn. 5.3, speziell Abb. 5.3.4). Erläutern kann man die gefundene Schwankungsbreite mit der Vorstellung, daß die entsprechenden Strukturen ein relativ flaches lokales Minimum auf der PES darstellen, so daß geringfügige strukturelle Änderungen sehr wenig Einfluß auf die potentielle und damit auf die Gesamtenergie haben.

Als Konsequenz aus diesen Betrachtungen ergibt sich, daß alle zunächst vorläufig als schlechtkonvergiert klassifizierten Strukturfolgen bei näherer Untersuchung als konvergiert eingestuft werden können. Die Oszillationen der Strukturfolge 610 werden wahrscheinlich durch eine Inkonsistenz des Kraftfeldes und der quantenchemischen PES hervorgerufen. Deshalb wird diese Strukturfolge genauso ausgewertet wie alle anderen Strukturfolgen, um sicherzustellen, daß nicht ein wichtiger Datensatz verworfen wird und weil die Oszillationen stabil um einen als Grenzwert anzusehenden Wert verlaufen.

Ferner zeigt sich, daß in manchen Fällen eine Erhöhung der Anzahl an durchgeführten Iterationszyklen des AGOLM keine Verbesserung im Konvergenzverhalten ergibt, nämlich besonders dann, wenn die Strukturfolge sich offenbar in einem *flachen* lokalen Minimum bewegt.

Die Ergebnisse der Konvergenzanalyse lassen sich wie folgt zusammenfassen. Alle Strukturfolgen sind konvergiert. Es stellt sich heraus, daß die Konvergenzqualität zum größten Teil sehr gut ist, d. h., Schwankungen um den Grenzwert sind sehr klein (typischerweise unter 0.5%). Darüber hinaus ergibt sich, daß nach einer anfänglichen Störung, wie sie der Übergang vom Vakuumladungskraftfeld zu einem Kraftfeld mit an die lokale Zeolithumgebung angepaßten Ladungen für das Thionin, oder auch der Übergang von einem kleineren (3-21G**) zu einem größeren Basissatz (6-31G*)

darstellt, nur drei bis vier Iterationen des AGOLM gebraucht werden, bis die erzeugten Strukturfolgen konvergiert sind. Dementsprechend kann das AGOLM sehr praktikabel und effizient eingesetzt werden, auch wenn für einige Strukturfolgen mehr Iterationen nötig sind (s. Abschn. 4.1.2).

4.2. Größen und Änderungen während des AGOLM

Nachdem in Kap. 4.1 festgestellt wurde, daß der Einsatz des AGOLM prinzipiell zu konvergierten Strukturfolgen führt, werden in diesem Kapitel die sich nach den Phasen A, B und C (vgl. Abschn. 3.3) des AGOLM ergebenden gemittelten physikalischen Größen der Zielstrukturen aufgeführt und miteinander verglichen. Dazu werden in den folgenden Unterkapiteln die erhaltenen Energien, strukturellen Parameter, aber auch die der Kraftfeldverfeinerung zugrundeliegenden Ladungen bezüglich ihrer relativen Häufigkeit vorgestellt und analysiert. Auf diese Weise kann der Einfluß des Phasenwechsels des AGOLM auf die jeweiligen Zielstrukturen pro Phase quantifiziert werden. Das entspricht in seiner Bedeutung der Untersuchung, welchen Einfluß die Berücksichtigung der Polarisierbarkeit auf physikalische Observable des Systems hat. Im folgenden wird auch kurz von Vakuum-, 3-21G*- und 6-31G*-Verteilung für die Verteilungen der Phasen A, B oder C gesprochen.

4.2.1. Energien.

4.2.1.1. *Gesamtenergie.* Durch die Anpassung der Thioninladungen an die lokale Umgebung im Zeolithsuperkäfig ergibt sich eine drastische Absenkung der MD-Gesamtenergie verglichen mit dem Ergebnis der Zielstruktur von Phase A des AGOLM. In Abb. 4.2.1 ist die relative Häufigkeit der MD-Gesamtenergie für jede der drei Phasen des AGOLM aufgetragen. Die Histogramme sind dabei für zwei Auflösungen aufgetragen. Die Balkendiagramme entsprechen einer Auflösung von 1 kJ/mol, die einhüllenden durchgezogenen Kurven entsprechen einer Auflösung von 5 kJ/mol. Wie in Abschn. 4.1.1 schon beschrieben, wurde die Skala der aus den MD-Simulationen resultierenden Größen potentielle Energie, Wirt-Wirt-Wechselwirkungsenergie und die Gesamtenergie durch Addition des Absolutwertes der kleinsten vorkommenden Energie so verschoben, daß das globale Energieminimum den Wert 0 hat. Die Gesamtenergie liegt nach dieser Operation im Fall des vakuumladungsbasierten Kraftfeld im Bereich von

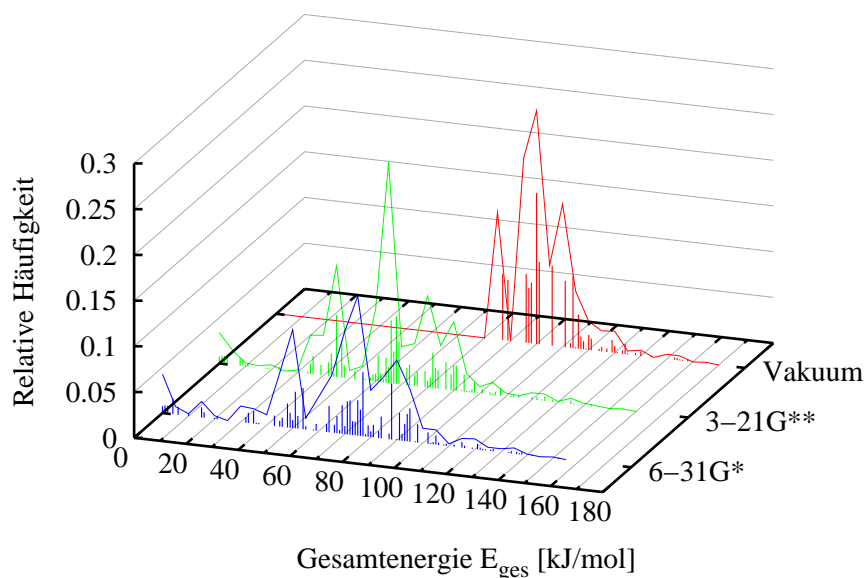


ABBILDUNG 4.2.1. Vergleich der relativen Häufigkeit der Gesamtenergie während der entsprechenden AGOLM-Phasen. Für die Balkendiagramme ist die Auflösung 1 kJ/mol, die einhüllenden Kurven entsprechen einer Auflösung von 5 kJ/mol.

87 bis 165 kJ/mol. Die Verteilung der Gesamtenergie ist für die 3-21G**- und 6-31G*-basierten Kraftfelder sehr ähnlich und liegt im Bereich von 0 bis 120 kJ/mol, wobei es auch einige wenige Einträge bei höheren Energien gibt. Auffällig ist bei den durchgezogenen, 5 kJ/mol Auflösung entsprechenden Kurven in Abb. 4.2.1, daß für alle drei Phasen drei breite Banden -eine Art Triplet- vorliegen. Diese Triplets sind im Fall der durch Kraftfeldverfeinerung erhaltenen Strukturen zu tieferen Energien hin verschoben. Diese drastische Energieabsenkung muß auf Polarisierungseffekte zurückgeführt werden, da konzeptionell der einzige Unterschied zwischen den Verteilungen für die Phasen B und C und der Verteilung für Phase A die Partialladungsanpassung des Thioninmoleküls zusammen mit den dadurch verursachten strukturellen Änderungen während des AGOLM ist.

Die energetischen Änderungen zwischen den AGOLM-Phasen sind in Abb. 4.2.2 quantifiziert. In dieser Abbildung sind Histogramme der Energieänderungen beim Übergang von einer Phase zu der entsprechend nächsten AGOLM-Phase dargestellt. Wie zu erwarten, finden die wesentlichen

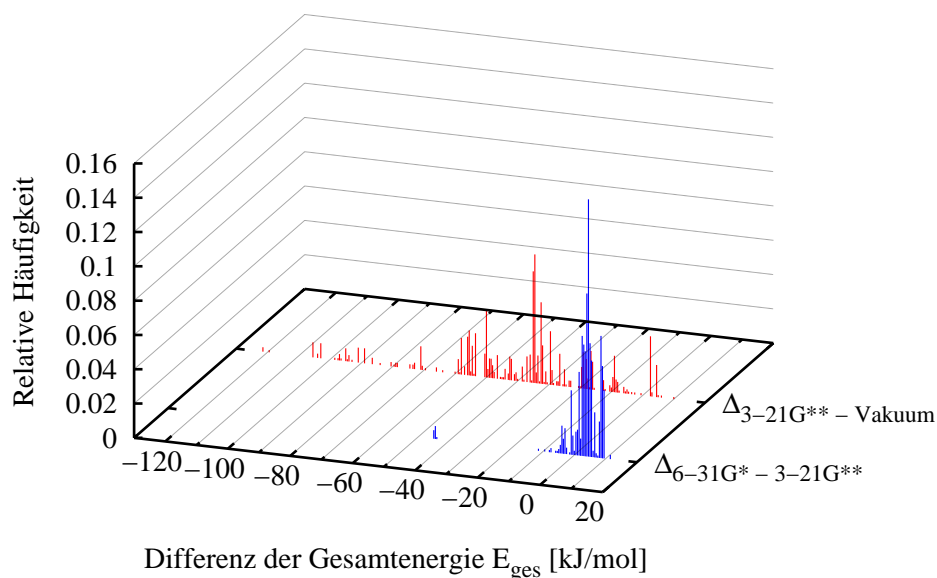


ABBILDUNG 4.2.2. Histogramme der Änderung der Gesamtenergie beim Wechsel der Phasen des AGOLM. Die Auflösung ist 0,5 kJ/mol.

energetischen Änderungen während des Übergangs von Phase A zu Phase B, also während der Kraftfeldverfeinerung mit dem Basissatz 3-21G** statt, wie an der deutlich schärferen Verteilung $\Delta_{6-31G^{*}} - 3-21G^{**}$ zu erkennen ist. Die auftretenden Energiedifferenzen umfassen dabei den Bereich von -120 kJ/mol bis +10 kJ/mol, wobei Energieänderungen von -60 kJ/mol bis -20 kJ/mol die größte relative Häufigkeit aufweisen. Der Übergang zu einer 6-31G*-basierten Ladungsanpassung ergibt im wesentlichen eine Änderung der Gesamtenergie von -5 kJ/mol bis +20 kJ/mol, d. h., daß für die Mehrzahl der betrachteten Strukturfolgen durch Einsatz des Basissatzes 6-31G* Thioninpartialladungen errechnet werden, die zu einer geringen Energieerhöhung der Gesamtenergie von 5 bis 10 kJ/mol im Vergleich zu den 3-21G**-basierten Partialladungen führen.

In Abschn. 2.2.2 wurde beschrieben, wie sich die Kraftfeldgesamtenergie als Summe der Wirt-Wirt-, Wirt-Gast- und Gast-Gast-Wechselwirkungen ergibt (Gl. 2.2.6). In den folgenden Abschnitten wird diese Aufschlüsselung durch die Auftragung der relativen Häufigkeiten der Summanden ausgeführt.

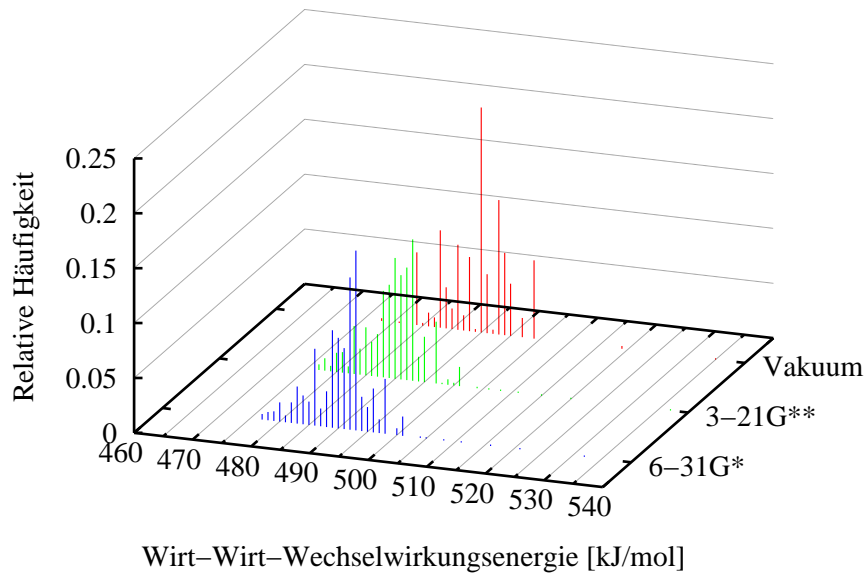


ABBILDUNG 4.2.3. Vergleich der relativen Häufigkeit der Wirt-Wirt-Wechselwirkungsenergie für die drei Abschnitte des Minimierungsalgorithmus. Die Auflösung ist 1 kJ/mol.

4.2.1.2. *Wirt-Wirt-Wechselwirkung*. Wie in Abb. 4.2.3 zu sehen ist, liegt der Wirt-Wirt-Wechselwirkungsanteil der Energie in allen drei Phasen zwischen 475 kJ/mol und 505 kJ/mol. Darüber hinaus kommen einzelne Einträge bis 538 kJ/mol besonders in den Phasen B und C vor. Welche Änderungen für diesen Teil der Gesamtenergie auftreten, ist in Abb. 4.2.4 anhand von Histogrammen der Differenzen zwischen den Phasen A, B und C gezeigt. Die in dieser Abbildung gezeigten Histogramme haben eine Auflösung von 0,5 kJ/mol. Obwohl an den Kraftfeldparametern dieser Wechselwirkung nichts geändert wird im Verlauf des AGOLM, sind Differenzen zur Phase A, der Minimierung mit dem Vakuumkraftfeld des Thionins ersichtlich. Die Partialladungsanpassung des Thionins führt offenbar zu Verschiebungen des Thionins im Superkäfig (vgl. Abschn. 4.2.2), die wiederum das Zeolithgitter beeinflussen und zu lokalen Änderungen in diesem führen. Dadurch wird in 85% der Strukturfolgen eine Energieabsenkung der Wirt-Wirt-Wechselwirkungsenergie von bis zu 15 kJ/mol beim Übergang von Phase A zu B festgestellt. Der Übergang zu einem größeren Basissatz zur Ladungsanpassung in Phase C sorgt demgegenüber in über 53% der Strukturfolgen für eine Energieerhöhung von bis zu 2,5 kJ/mol, während

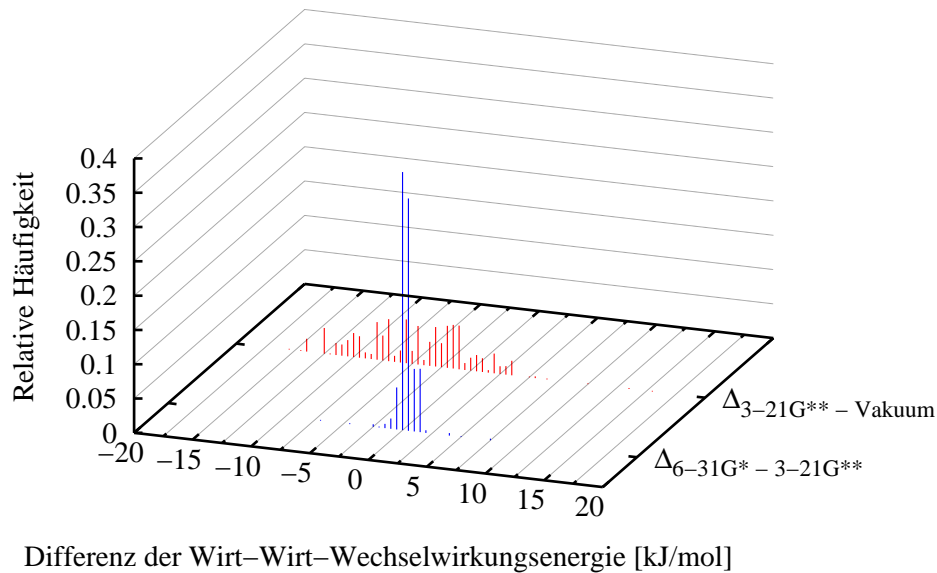


ABBILDUNG 4.2.4. Histogramme der Änderung der Wirt-Wirt-Wechselwirkungsenergie beim Wechsel der Phasen des AGOLM. Die Auflösung ist 0,5 kJ/mol.

in knapp 38% der Strukturfolgen keine Veränderung gegenüber den Wirt-Wirt-Wechselwirkungsenergien in Phase B vorliegt.

4.2.1.3. *Wirt-Gast-Wechselwirkung.* Für die Verteilung der Energien der Wirt-Gast-Wechselwirkung (Abb. 4.2.5) zeigt sich eine ähnliche Strukturierung und Lage der Ergebnisse der drei Phasen, allerdings zeigen die Verteilungen 3-21G** und 6-31G* bei -320 kJ/mol eine deutliche Bande, die im Fall der Vakuumverteilung nur sehr schwach ausgeprägt ist. Gleichzeitig ist für die Verteilungen 3-21G** und 6-31G* im höherenergetischen Bereich, bei -220 kJ/mol bis -200 kJ/mol eine größere relative Häufigkeit auszumachen als im Fall der Vakuumverteilung. In Abb. 4.2.6 sind die sich durch Anpassung der Thioninpartialladungen ergebenden Änderungen der Wirt-Gast-Wechselwirkung aufgezeigt. Wie ersichtlich, wird die Wechselwirkung zwischen Thioninmolekül und Chloridion auf der einen Seite und dem Zeolithgitter auf der anderen Seite durch den Übergang von Phase A zu Phase B mit einer Energieänderung zwischen ca. -40 bis +30 kJ/mol deutlich beeinflusst. In der Mehrzahl der Strukturfolgen (über 83 %) findet dabei eine Energieerhöhung dieser Wechselwirkung statt. Der Übergang von Phase B nach C ergibt demgegenüber eine Energieänderung

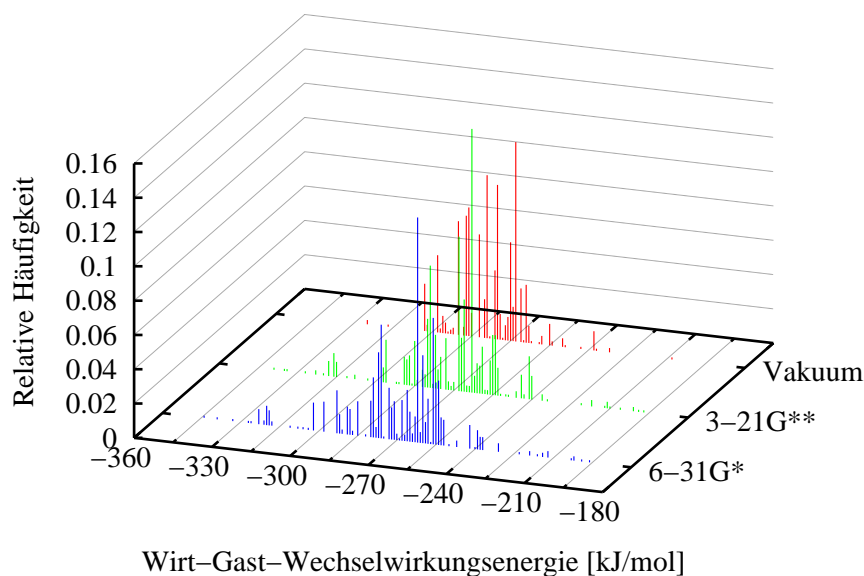


ABBILDUNG 4.2.5. Vergleich der relativen Häufigkeit der Wirt-Gast-Wechselwirkungsenergie für die drei Abschnitte des Minimierungsalgorithmus. Die Auflösung der Balkendiagramme ist 1 kJ/mol.

von ca. -10 bis +10 kJ/mol, mit Ausnahme einer Bande bei -53 kJ/mol. In ca. 56 % der generierten Strukturfolgen findet in diesem Fall eine Energieerhöhung statt. Das bedeutet, daß insgesamt ein deutlicher Einfluß des AGOLM auf die Wirt-Gast-Wechselwirkung feststellbar ist, der im wesentlichen in einer Energieerhöhung besteht.

4.2.1.4. *Gast-Gast-Wechselwirkungsenergie.* Die deutliche Absenkung der Gesamtenergie durch Anwendung des AGOLM muß also durch eine deutlich begünstigte Gast-Gast-Wechselwirkungsenergie bedingt sein, für die die entsprechenden Histogramme in Abb. 4.2.7 aufgetragen sind. Tatsächlich ist für den Fall der durch das Vakuumkraftfeld erzeugten Strukturen eine sehr scharf lokalisierte Verteilung der Gast-Gast-Wechselwirkungsenergie im Bereich von -125 kJ/mol bis -97 kJ/mol mit zusätzlichen kleinen Banden bei -90 und -65 kJ/mol zu erkennen, während die 3-21G**- und die 6-31G*-Verteilung davon deutlich abweichen und zu tieferen Energien verschoben sind. Die 3-21G**- und 6-31G*-Verteilungen zeigen eine fast identische Strukturierung in Form von 4 breiten Banden im Bereich von -220 kJ/mol bis -105 kJ/mol. Im höherenergetischen Bereich

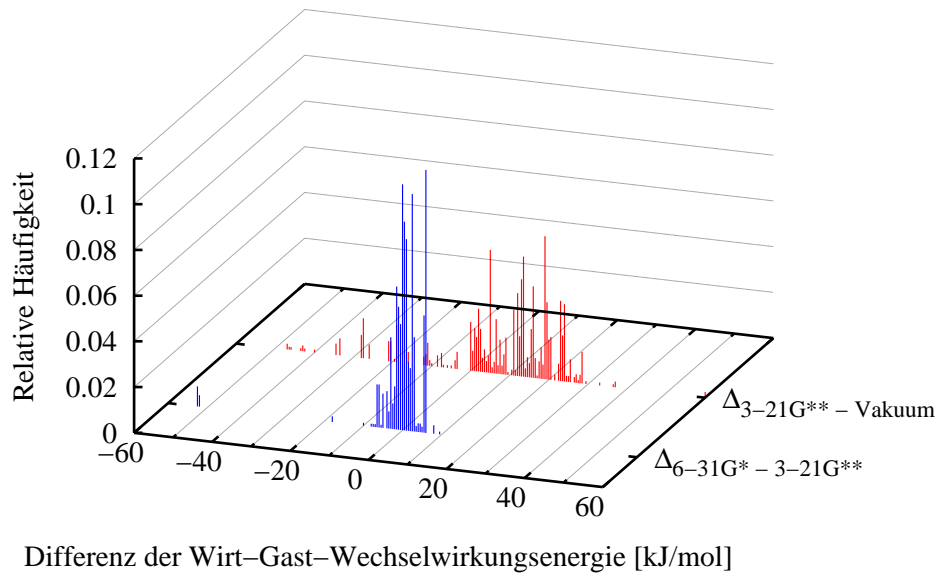


ABBILDUNG 4.2.6. Histogramme der Änderung der Wirt-Gast-Wechselwirkungsenergie beim Wechsel der Phasen des AGOLM. Die Auflösung ist 0,5 kJ/mol.

weichen die beiden Verteilungen geringfügig voneinander ab: Während für die 3-21G** -Verteilung Gast-Gast-Wechselwirkungsenergien im Bereich von -105 kJ/mol bis -60 kJ/mol eher gleichmäßig auftreten, ist für die 6-31G* -Verteilung der Bereich von -95 kJ/mol bis -80 kJ/mol bevorzugt. Die Änderungen, die sich durch Wechsel der AGOLM-Phasen für die Gast-Gast-Wechselwirkung ergeben, sind in Abb. 4.2.8 herausgestellt. Wie schon beschrieben, findet während des Übergangs von Phase A nach Phase B mit bis zu -100 kJ/mol eine deutliche Absenkung der Gast-Gast-Wechselwirkung statt. Der Wechsel zu Phase C bringt hingegen eine geringfügige Energieerhöhung dieser Wechselwirkung von bis zu 5 kJ/mol mit sich.

Diese deutliche Energieabsenkung ist eine Folge des zugrundegelegten Punktladungsmodells, in dem das Chloridion eine konstante Ladung trägt, während für das Thioninkation Partialladungen an die lokale Umgebung angepaßt werden und dadurch eine 'effektive' Polarisierung widerspiegeln. Das verwendete Modell ist trotzdem sinnvoll, da die Monopol-Monopol-Wechselwirkung die dominierende Wechselwirkung ist, und dies auch für

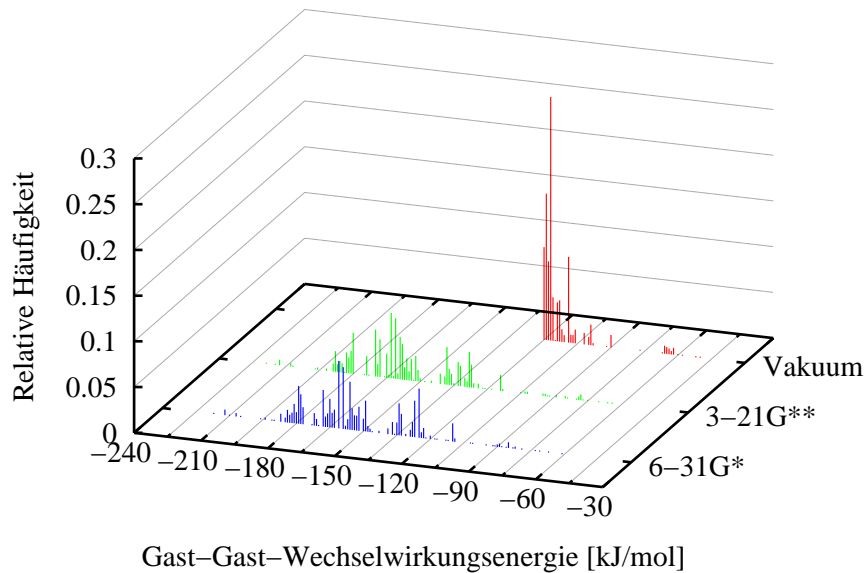


ABBILDUNG 4.2.7. Vergleich der relativen Häufigkeit der Gast-Gast-Wechselwirkungsenergie für die drei Abschnitte des Minimierungsalgorithmus. Die Histogramme haben eine Auflösung von 1 kJ/mol.

den Fall bliebe, in dem auch das Chloridion (und nicht nur das Thioninmolekül) polarisierbar behandelt werden würde.

4.2.1.5. *Diskussion der Änderungen der Wechselwirkungsenergien.* Die detaillierte Betrachtung der einzelnen Wechselwirkungsbeiträge zur Gesamtenergie ergibt demnach, daß in den meisten Fällen durch Anpassung der Thioninpartialladungen an die lokale Umgebung die Wirt-Wirt-Wechselwirkungsenergie geringfügig kleiner wird, die Wirt-Gast-Wechselwirkungsenergie ansteigt und die Gast-Gast-Wechselwirkungsenergie deutlich absinkt. Dieser Trend der Wechselwirkungsenergien wird auch durch die Erwartungswerte, die aus den zuvor diskutierten Histogrammen berechnet werden und in Tab. 5 angegeben sind, widerspiegelt. Da die Kraftfeldparameter des Zeolithkraftfeldes durchgehend konstant gehalten wurden, kann der beobachtete Effekt der Energieabsenkung der Wirt-Wirt-Wechselwirkung nur mit Verschiebungen der dem

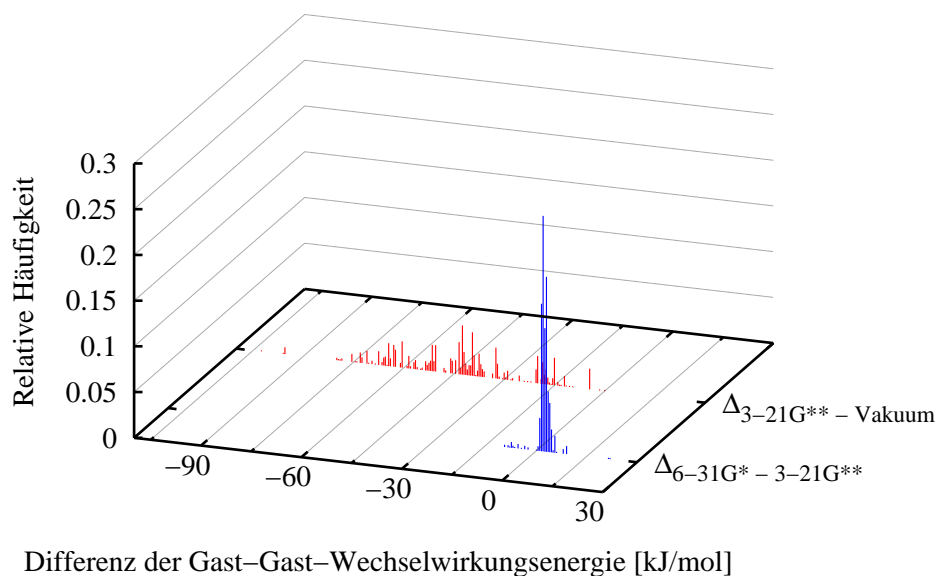


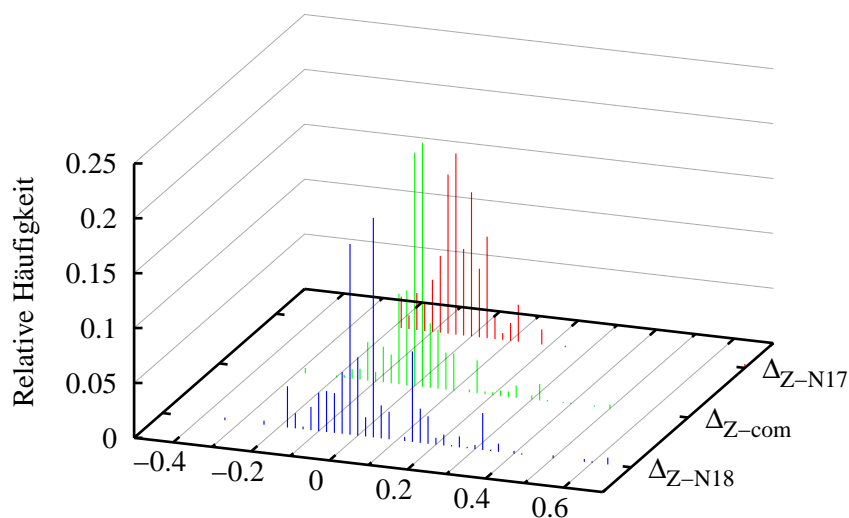
ABBILDUNG 4.2.8. Histogramme der Änderung der Gast-Gast-Wechselwirkungsenergie beim Wechsel der Phasen des AGOLM. Die Auflösung ist 0,5 kJ/mol.

TABELLE 5. Erwartungswerte der diskutierten Wechselwirkungsenergien. E_{ges} ist die MD-Gesamtenergie, E_{cc} die Wirt-Wirt-Wechselwirkungsenergie, E_{cm} die Wirt-Gast-Wechselwirkungsenergie, E_{mm} die Gast-Gast-Wechselwirkungsenergie, E_{cmth} ist der Thioninanteil der Wirt-Gast-Wechselwirkungsenergie und E_{cmcl} der entsprechende Chloridanteil.

Phase	$\langle E_{ges} \rangle$ [kJ/mol]	$\langle E_{cc} \rangle$ [kJ/mol]	$\langle E_{cm} \rangle$ [kJ/mol]	$\langle E_{mm} \rangle$ [kJ/mol]	$\langle E_{cmth} \rangle$ [kJ/mol]	$\langle E_{cmcl} \rangle$ [kJ/mol]
A	104.40	494.42	-278.04	-112.76	-210.77	-67.75
B	66.24	490.06	-269.20	-155.66	-207.43	-62.32
C	69.86	490.66	-268.77	-153.00	-206.46	-62.84

Thionin direkt benachbarten Gitteratome erklärt werden. Es ist wichtig hierbei zu betonen, daß die in den Abbildungen 4.2.2, 4.2.4, 4.2.6 und 4.2.8 vorgestellten Energieänderungen die Wechselwirkungsänderungen beim Übergang von einer AGOLM-Phase zur nächsten aufzeigen. Insbesondere findet kein Vergleich mit der Kraftfeldenergie der idealen Kristallstruktur des Zeoliths NaY statt. Durch das Zeolithkraftfeld sollte gewährleistet sein,

daß eine (annähernd) ideale Kristallstruktur bei 0 K dem globalen Energieminimum entspricht. Dementsprechend sollte eine Verschiebung von Gitteratomen durch ein Gastmolekül zu einer Energieanhebung der Wirt-Wirt-Wechselwirkungsenergie des idealen Kristalls führen. Im vorliegenden Fall bezieht sich die Änderung der Wirt-Wirt-Wechselwirkungsenergie in Abb. 4.2.4 aber nicht auf die ideale Kristallstruktur, so daß eine Energieabsenkung dieser Wechselwirkungsenergie durchaus möglich ist. Diese Beobachtung, eine Energieabsenkung der Wirt-Wirt-Wechselwirkung durch Partialladungsanpassung im Thionin, impliziert demnach, daß die Gitteratome relaxieren, d. h., in Richtung ihrer Gleichgewichtslage zurückkehren können. *Das wiederum ist nur möglich, wenn sich das Thionin im Mittel durch Anwendung des AGOLM geringfügig von der Zeolithwand entfernt* (vgl. Abschn. 4.2.2). Diese These paßt sehr gut zu den anderen beobachteten Wechselwirkungsänderungen. Durch geringfügige Vergrößerung des mittleren Abstandes des Thioninmoleküls zu der Zeolithwand kann eine Zunahme der Wirt-Gast-Wechselwirkungsenergie erklärt werden, wie sie tatsächlich in 83 % der Strukturfolgen beim Übergang von Phase A nach B beobachtet wird. Die Zunahme dieser Wechselwirkung manifestiert sich sowohl im Thioninanteil der Wirt-Gast-Wechselwirkung, als auch im Chlordanteil (Tab. 5). Das Chloridion ist offenbar, durch seine Adsorption an das Thionin (vgl. Abschn. 4.2.4), genauso von diesem Abrücken von der Zeolithwand betroffen. Das Abrücken des Thionins von der Zeolithwand ist damit eine Folge der Überkompensation durch die drastische Energieabsenkung der Gast-Gast-Wechselwirkung. Zum Nachweis, daß die These der geringfügigen Vergrößerung des mittleren Thionin-Zeolithwandabstandes eine physikalische Grundlage hat, sind in Abb. 4.2.9 für drei ausgesuchte Punkte des Thioninmoleküls Histogramme der Änderungen des jeweiligen minimalen Abstandes zum nächsten Zeolithatom (in der Abb. 4.2.9 mit 'Z' bezeichnet) aufgezeigt. Die drei herausgegriffenen Punkte sind so gewählt, daß durch sie die Länge des Thioninmoleküls repräsentiert ist. Es handelt sich dabei um die Atome N₁₇ und N₁₈, sowie den Massenmittelpunkt (com). Die dargestellten Histogramme beziehen sich auf die sich durch Übergang von Phase A nach B ergebenden Abstandsänderungen. Negative Abstandsänderungen bedeuten dabei, daß der entsprechende Punkt näher an das Gitter heranrückt, während positive Abstandsänderungen einer Entfernung vom Gitter entsprechen. In Tab. 6 sind die Integrale der Histogramme für die



Änderung des minimalen Abstandes Zeolithatom–Thioninatom [\AA]

ABBILDUNG 4.2.9. Änderung des minimalen Abstandes Zeolithatom (Z) zu drei ausgewählten Thioninpunkten (Atome N_{17} und N_{18} , sowie Massenmittelpunkt *com*) für den Übergang von AGOLM-Phase A nach B.

TABELLE 6. Bereichsintegrale der auf eins normierten Histogramme der Abb. 4.2.9 (AGOLM-Phase A nach B). 'I' steht für das Bereichsintegral mit der angegebenen Grenze.

Histogramm	$I < 0$	$I = 0$	$I > 0$
$\Delta_{N_{17}-Z}$	0.62	0.13	0.25
Δ_{com-Z}	0.30	0.21	0.49
$\Delta_{N_{18}-Z}$	0.42	0.07	0.51

drei Bereiche kleiner als null, gleich null und größer als null zusammengefaßt. Die angegebenen Zahlen zeigen, daß das Atom N_{17} im Mittel durch die Ladungsanpassung näher an das Zeolithgitter heranrückt, während beim Massenmittelpunkt und dem Atom N_{18} das Gegenteil der Fall ist.

Insgesamt ergibt sich also ein deutlicher Einfluß des AGOLM auf die Gesamtenergie. Dieser entsteht im vorliegenden Fall durch die starke Polarisierung des Thioninmoleküls durch das benachbarte Chloridion. Die dadurch stattfindende Ladungsumverteilung innerhalb des Thionins führt zu einer leichten Verschiebung des Thioninmoleküls relativ zum Zeolithgitter.

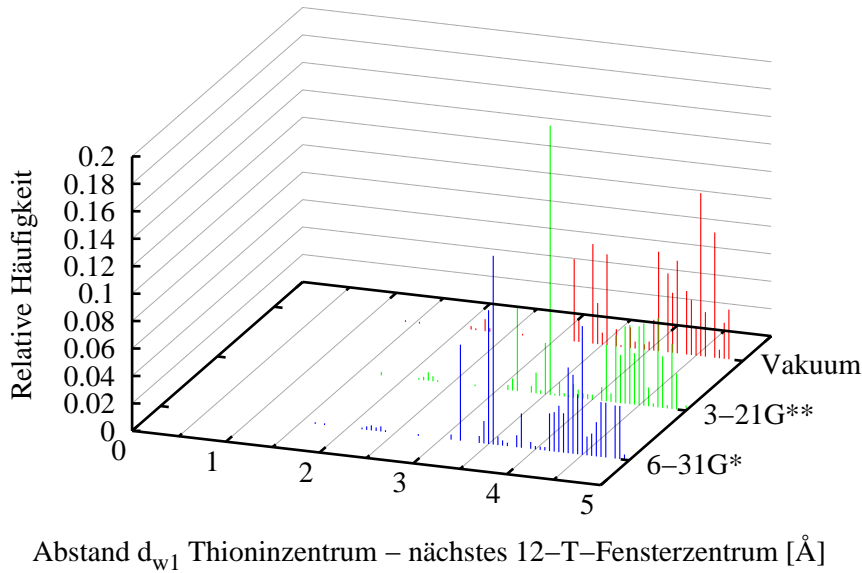


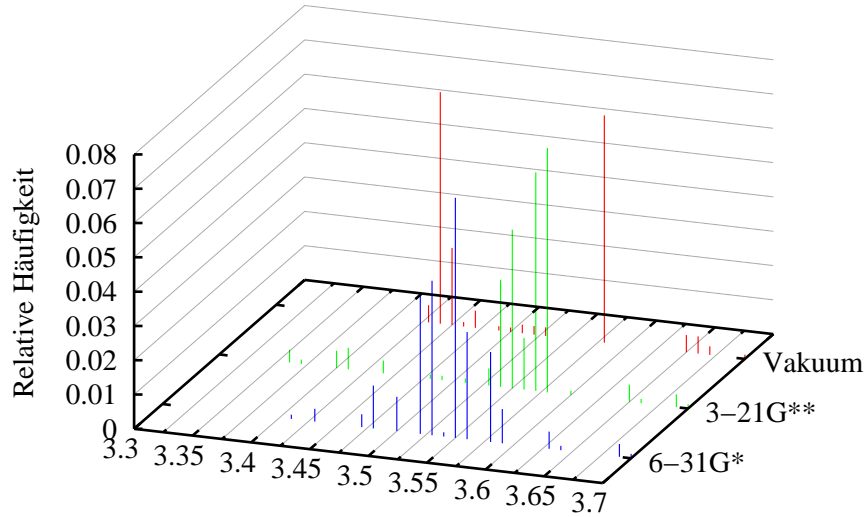
ABBILDUNG 4.2.10. Histogramme mit Auflösung 0,05 Å für den Abstand d des Thioninzentums zum Zentrum des nächsten 12-T-Fenster.

4.2.2. Strukturelle Koordinaten. Die in diesem Abschnitt dargestellten Histogramme dienen dem Vergleich der in Abschn. 3.4 eingeführten geometrischen Koordinaten. Dazu sind in den Abbildungen 4.2.10 bis 4.2.22 Histogramme für die auftretenden Koordinatenwerte der Zielstrukturen zu den jeweiligen AGOLM-Phasen, aber auch Histogramme, die die Änderung beim Übergang von einer AGOLM-Phase zur nächsten quantifizieren, angegeben. Schon ein kurzer Blick auf die Abbildungen zeigt, daß die Anwendung des AGOLM nicht dazu führt, daß dem Thioninkation grundsätzlich neue Positionen und Orientierungen innerhalb des Superkäfigs erschlossen werden. Vielmehr finden kleine Positionsänderungen und Reorientierungen des Thionins im Superkäfig statt. Daraus kann geschlossen werden, daß die erzeugten Ausgangsstrukturen einen repräsentativen Querschnitt der möglichen NaY/Thionin-Strukturen darstellen. Im folgenden werden die auftretenden Koordinaten im Detail besprochen.

4.2.2.1. Lage des Thioninmoleküls. In Abb. 4.2.10 sind Histogramme mit einer Auflösung von 0,05 Å für den Abstand d_{w1} des Thioninmittelpunktes zum Zentrum des nächsten 12-T-Fenster dargestellt, das die Grundlage der Koordinatensystemdefinition bildet. Ein Abstand von 0 Å würde

bedeuten, daß der Thioninmittelpunkt direkt in der Mitte des 12-T-Fensters liegt. Der maximal auftretende Abstand beträgt $5,0 \text{ \AA}$. Über diesen Abstand hinaus würde aufgrund der Definition des Koordinatensystems das Thioninmolekül einem näheren 12-T-Fenster zugeordnet, und die Koordinatendefinition würde ausgehend von diesem 12-T-Fenster stattfinden. Wie in Abb. 4.2.10 zu sehen, liegen für alle drei Phasen des AGOLM Maxima der relativen Häufigkeit für den Abstand d_{w1} bei $3,2 \text{ \AA}$, bei $3,5 \text{ \AA}$ und in dem Bereich $4\text{--}5 \text{ \AA}$. Zusätzlich treten mit geringer relativer Häufigkeit Abstände von $2,2\text{--}2,4 \text{ \AA}$ und um $1,5 \text{ \AA}$ auf, wobei letztere Strukturen entsprechen, bei denen das Thioninmolekül teilweise in dem zwei Superkäfige verbindenden und durch 12-T-Fenster begrenzten Kanal liegt. Gerade für diese Werte von d_{w1} unterscheiden sich die Ergebnisse des Vakuumkraftfeldes von denen mit den verfeinerten Kraftfeldern gewonnenen geringfügig: während für das Vakuumkraftfeld der Abstand d_{w1} im Bereich von $1,4\text{--}1,5 \text{ \AA}$ liegt, findet man in den 3-21G**- und 6-31G*-Histogrammen Einträge im Bereich $1,6\text{--}1,7 \text{ \AA}$. Das bedeutet, daß durch eine Anpassung der Thioninladungen an die lokale Umgebung eine Thioninlage, die um $0,2 \text{ \AA}$ näher zum Superkäfigzentrum liegt energetisch günstiger ist. Die relative Häufigkeit ist für diese Fensterpositionen aufgrund der Größe des Thioninkations und damit auftretenden sterischen Problemen so niedrig. Gleichwohl sind diese Positionen bedeutsam, weil sie Zwischenstufen des in dieser Arbeit nicht behandelten Diffusionsprozesses zwischen zwei Superkäfigen sein können.

Exemplarisch ist der Bereich von $d_{w1} = 3,55 \text{ \AA}$ bis $d_{w1} = 3,7 \text{ \AA}$ der Histogramme in Abb. 4.2.10 in Abb. 4.2.11 mit höherer Auflösung ($0,01 \text{ \AA}$) dargestellt. Der gezeigte Ausschnitt enthält 19.125 % der gesamten Vakuumverteilung, 26.875 % der 3-21G**-Verteilung und 26.75 % der 6-31G*-Verteilung. Die Vakuumverteilung zeigt zwei Maxima bei $3,44 \text{ \AA}$ – $3,45 \text{ \AA}$ und $3,58 \text{ \AA}$. Demgegenüber sind die relativen Häufigkeiten der 3-21G**- und der 6-31G*-Verteilung in dem Bereich $3,44 \text{ \AA}$ – $3,45 \text{ \AA}$ gleich null. Die ladungsangepaßten Minima liegen für die 3-21G**-Anpassung in dem Bereich $3,53 \text{ \AA}$ – $3,58 \text{ \AA}$ und für die 6-31G*-Anpassung in dem Bereich $3,49 \text{ \AA}$ – $3,59 \text{ \AA}$. Diese Verschiebung des Abstandes d_{w1} ist in den Histogrammen in Abb. 4.2.12 quantifiziert. In diesen Histogrammen sind die Differenzen der Koordinate d_{w1} zwischen den diskutierten drei Phasen des AGOLM bezüglich ihrer relativen Häufigkeiten aufgetragen. Dabei ist



Abstand d_{w1} Thioninzentrum – nächstes 12-T-Fensterzentrum [Å]

ABBILDUNG 4.2.11. Ausschnitt aus Abb. 4.2.10 mit höherer Auflösung (0,01 Å).

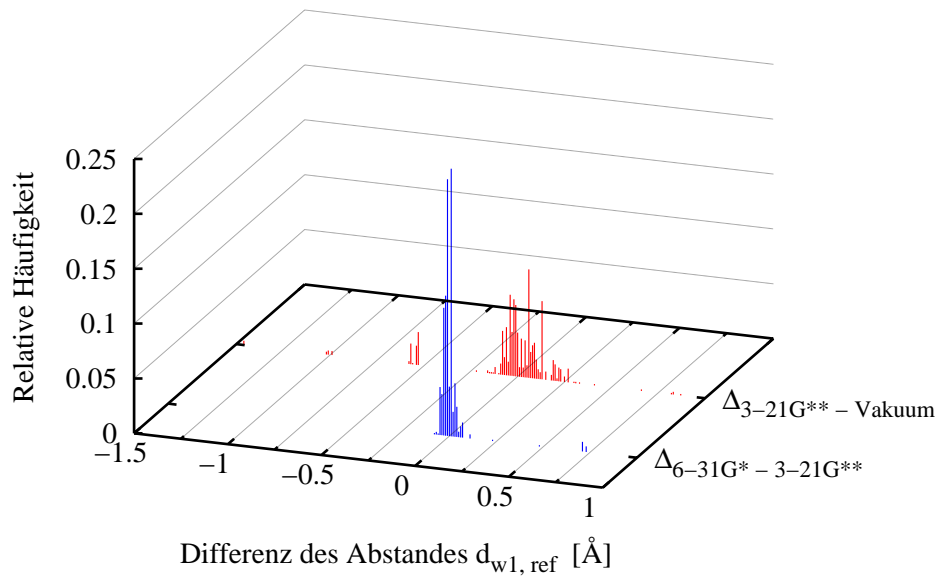


ABBILDUNG 4.2.12. Ausschnitt der Histogramme der Änderung des Abstandes d beim Übergang von Phase A zu B und von Phase B zu C des AGOLM. Auflösung der Histogramme ist 0,01 Å.

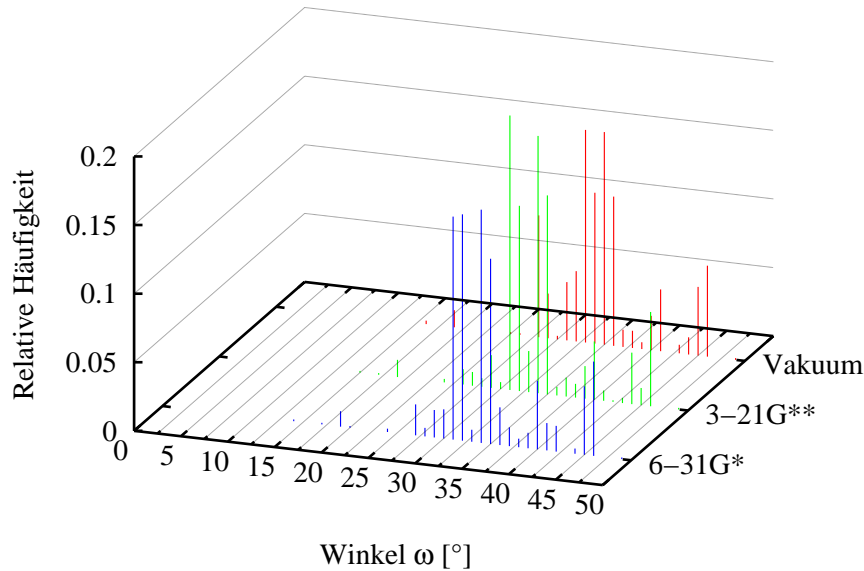


ABBILDUNG 4.2.13. Histogramme mit Auflösung 1° für den Winkel ω .

in Abb. 4.2.12 zwecks Übersichtlichkeit nur der Ausschnitt von $-0,6$ bis $+0,6 \text{ \AA}$ gezeigt. Der dargestellte Histogrammausschnitt beinhaltet 97,75 % aller Histogrammeinträge des gesamten Histogramms $\Delta_{\text{Vakuum}-3-21G^{**}}$, das die Veränderung von d_{w1} durch Partialladungsanpassung mit dem 3-21G^{**}-Basissatz aufzeigt, und 98,625 % aller Einträge des gesamten Histogramms für die Basissatzveränderung von 3-21G^{**} zu 6-31G^{*} ($\Delta_{3-21G^{**}-6-31G^*}$). In diesen beiden Histogrammen bedeutet ein Eintrag bei 0 \AA , daß der Abstand d sich zwischen den entsprechenden Phasen des AGOLM nicht geändert hat, was für den Übergang von Vakuum-Phase nach 3-21G^{**}-Phase für 4,0 % und für den Übergang von 3-21G^{**}-Phase nach 6-31G^{*}-Phase für 4,5 % der Strukturfolgen der Fall ist.

Die in Abb. 4.2.12 nicht gezeigten Maximalwerte für die Änderung von d sind $+1,45 \text{ \AA}$, $+1,0 \text{ \AA}$ und $-1,0 \text{ \AA}$ für den Übergang von Vakuumkraftfeld zu 3-21G^{**}-ladungsbasiertem Kraftfeld mit einer relativen Häufigkeit jeweils unter 0,4%. Das Histogramm $\Delta_{3-21G^{**}-6-31G^*}$ zeigt demgegenüber eine enge Verteilung um den Nullpunkt, mit Ausnahme einiger Einträge bei $0,45 \text{ \AA}$. Die Anpassung der Thioninladungen ergibt demnach in der Mehrzahl der Fälle eine deutliche Veränderung des Abstandes Thioninzentrum-12-T-Fenstermittelpunkt. Für die Ladungsanpassung mit dem Basissatz

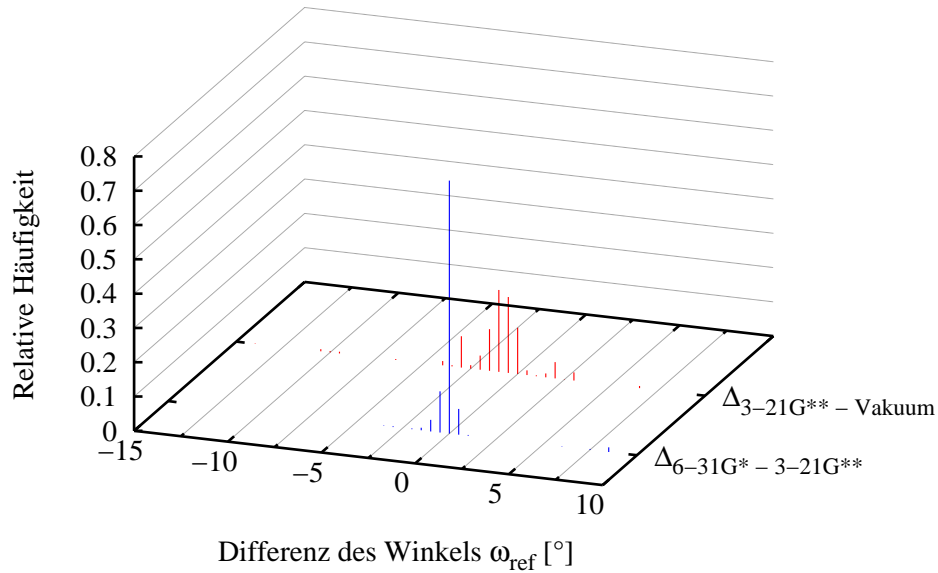


ABBILDUNG 4.2.14. Histogramme der Änderung des Winkels ω beim Übergang von Phase A zu B und von Phase B zu C des AGOLM. Auflösung der Histogramme ist 0.5° .

3-21G** liegen diese Änderungen zwischen $\pm 0,15 \text{ \AA}$, während die Optimierung der 3-21G**-Thioninladungen durch Neuberechnung mit dem Basissatz 6-31G* zu einer Verschiebung des Abstandes d_{w1} um ungefähr $\pm 0,05 \text{ \AA}$ führt. Die durch ein 3-21G**-ladungsbasiertes Kraftfeld entstandenen Strukturen werden also durch ein 6-31G*-ladungsbasiertes Kraftfeld nur geringfügig im Superkäfig verschoben. Die Änderungen sind aber zu klein, um in den Histogrammen in Abb. 4.2.10 bei einer Auflösung von $0,05 \text{ \AA}$ als Änderungen in d_{w1} erkannt zu werden. Es existiert demnach, wie zu erwarten, eine wenn auch geringfügige Abhängigkeit der Positionen der lokalen Minima von den verwendeten Ladungsparametern.

In Abb. 4.2.13 sind die entsprechenden Verteilungen für den Winkel ω mit einer Auflösung von 1° zusammengefaßt. Mit ω ist der Winkel Superkäfigzentrum-12-T-Fenstermittelpunkt-Thioninmittelpunkt bezeichnet. Die gefundenen Werte liegen im wesentlichen zwischen 27° und 46° , wobei im Bereich 32° bis 36° eine breite Bande mit hoher relativer Häufigkeit existiert. Diese Bande ist in der Vakuumverteilung im Gegensatz zu den

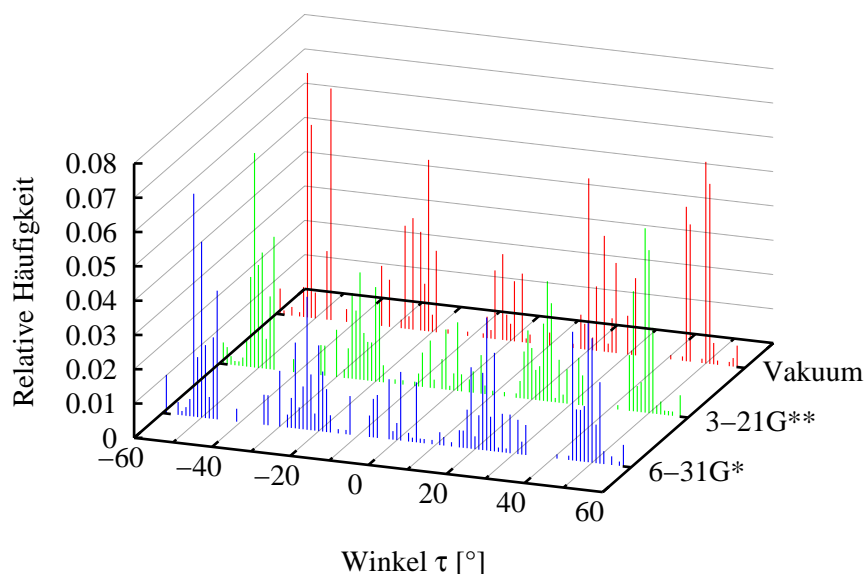


ABBILDUNG 4.2.15. Histogramme mit Auflösung 1° für den Winkel τ .

ladungsangepaßten Verteilungen um 1° zu höheren Werten verschoben. Eine Änderung um $\pm 1^\circ$ durch Anpassung der Thioninladungen mit 3-21G** und um $\pm 0,5^\circ$ durch Anpassung der Thioninladungen mit dem Basissatz 6-31G* ist typisch, wie die Betrachtung der Histogramme in Abb. 4.2.14 zeigt, in denen die durch AGOLM-Anwendung entstehenden Änderungen des Winkels ω mit einer Auflösung von $0,5^\circ$ aufgetragen sind. Bemerkenswert ist in Abb. 4.2.13, daß offenbar kein lokales Minimum existiert, bei dem das Superkäfigzentrum, das Thioninzentrum und der Mittelpunkt des nächsten 12-T-Fensters kollinear sind. Diese Anordnung des Thionins im Superkäfig würde bedeuten, daß die dem 12-T-Fenster entfernte Aminogruppe des Thioninmoleküls in die Mitte des Superkäfigs hineinragen würde und dabei keine energetisch begünstigten Wechselwirkungen mit dem Zeolithgitter ausbilden könnte.

Der Winkel τ , für den in Abb. 4.2.15 Histogramme dargestellt sind, entspricht formal einem Torsionswinkel, der über die vier Punkte: Mittelpunkt des ZTF2–SKZ–Mittelpunkt des ZTF1–TMM (vgl. Abschn. 3.4 auf S. 28) definiert ist. Auf diese Weise beschreibt der Winkel τ die Auslenkung des Thioninmittelpunktes aus der durch die beiden 12-T-Fenstermittelpunkte

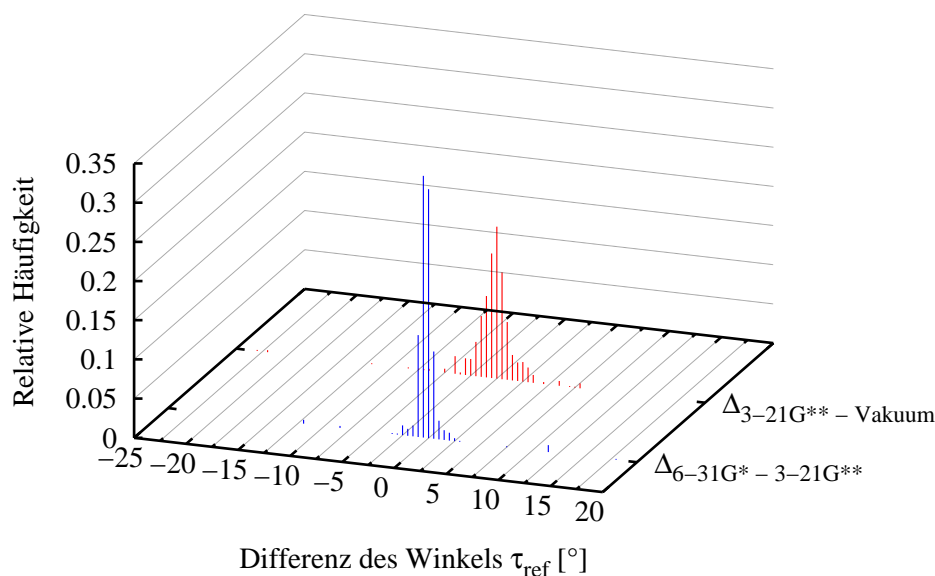


ABBILDUNG 4.2.16. Histogramme der Änderung des Winkels τ beim Übergang von Phase A zu B und von Phase B zu C des AGOLM. Auflösung der Histogramme ist 0.5° .

und dem Superkäfizentrum gebildeten Ebene. Da es drei mögliche zweitnächste Fenster zu dem Thioninmolekül geben kann, hat τ per definitionem eine Periodizität von 120° . Es zeigt sich aber, daß die Histogramme in Abb. 4.2.15 eine Spiegelsymmetrie mit einer Spiegelebene bei $\tau = 0^\circ$ aufzeigen, was daran liegt, daß die aus den beiden 12-T-Fenstermittelpunkten und dem Superkäfizentrum gebildete Ebene eine Spiegelebene im Superkäfing darstellt. Es sind allerdings geringe Abweichungen von der Spiegelsymmetrie zu beobachten, was an geringfügigen Positionsunterschieden des Chlorids, bzw. kleinen Abweichungen in der lokalen Umgebung des Thionins festzumachen ist. Die Werte für τ häufen sich bei ungefähr 0° , $\pm 25^\circ$ und $\pm 50^\circ$, wobei die symmetrisch äquivalenten Werte für $\tau = -50^\circ$ und $\tau = +50^\circ$ eine um 10-20 % höhere relative Häufigkeit aufweisen als Werte von $\pm 25^\circ$ oder 0. Die Differenzen, die sich für τ beim Übergang von Vakuumumladungen zu angepaßten Ladungen ergeben, sind in Abb. 4.2.16 dargestellt. Wie sich zeigt, ergeben sich durch die 3-21G**-Ladungsanpassung Winkeländerungen für τ von bis zu $\pm 5^\circ$, in einigen wenigen Fällen sogar von $\pm 45^\circ$. Die 6-31G*-Ladungsanpassung ergibt Winkeländerungen bis zu $\pm 3^\circ$.

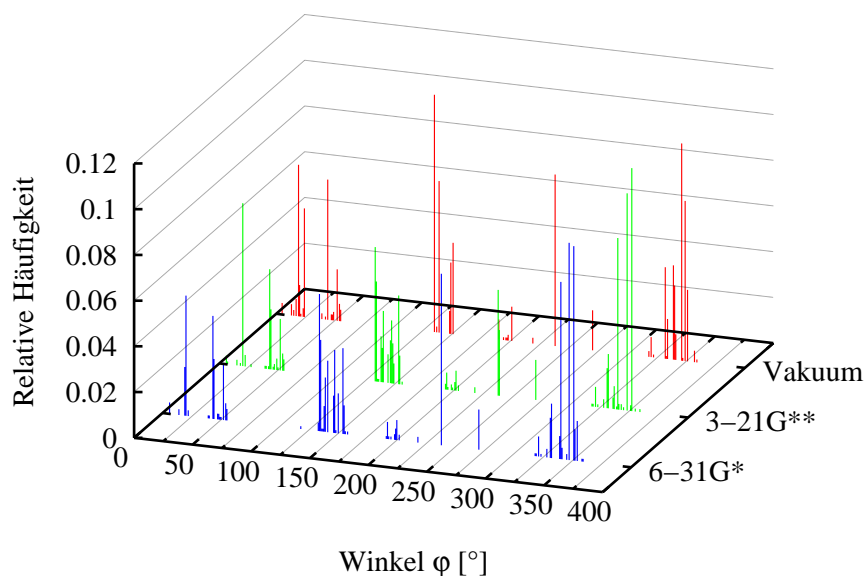


ABBILDUNG 4.2.17. Histogramme mit Auflösung 1° für den Winkel ϕ .

4.2.2.2. *Orientierung des Thioninmoleküls.* Histogramme für die drei Eulerwinkel sind in den Abb. 4.2.17, 4.2.19 und 4.2.21 jeweils mit einer Auflösung von 1° angegeben. Die dazugehörigen Histogramme der Eulerwinkeländerungen während des Wechsels der Phasen des AGOLM sind in den Abb. 4.2.18, 4.2.20 und 4.2.22 mit einer Auflösung von jeweils $0,5^\circ$ aufgeführt. Der Winkel ϕ definiert eine Drehung um den als z -Achse definierten Normalenvektor des Thionins, der Winkel θ eine Thionindrehung um die durch die S_1 - und N_8 -Atome gelegte x -Achse, und ψ wiederum eine Drehung um die z -Achse des Thionins. Die Erfordernis der Rechtshändigkeit des der Eulerwinkeldefinition zugrunde gelegten Koordinatensystems verursacht eine zusätzliche Periodizität in den Winkeln θ und ψ (vgl. Kap. 3.4 und Anhang B). Die Abb. 4.2.17, 4.2.19 und 4.2.21 zeigen deutlich, daß, wie zu erwarten, bestimmte Orientierungen des Thionins bevorzugt sind, was eine Folge von zwei Effekten ist. Zum einen sind sterische Gründe maßgeblich dafür, daß ganze Intervalle von Winkeln nicht auftreten. Zum anderen wirkt die elektrostatische Wechselwirkung besonders der Heteroatome und der Wasserstoffatome der Aminogruppen des Thionins mit Gitteratomen des Zeoliths begünstigend für Thioninanordnungen im Superkäfig. Für ϕ (Abb. 4.2.17) zeigt sich nun, daß dieser Winkel Wer-

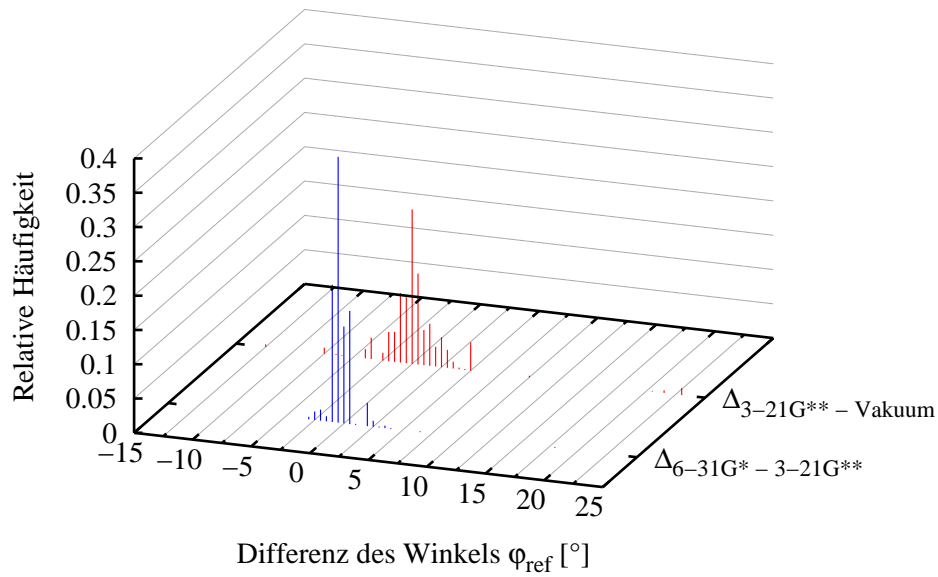


ABBILDUNG 4.2.18. Histogramme der Änderung des Winkels ϕ beim Übergang von Phase A zu B und von Phase B zu C des AGOLM. Auflösung der Histogramme ist 0.5° .

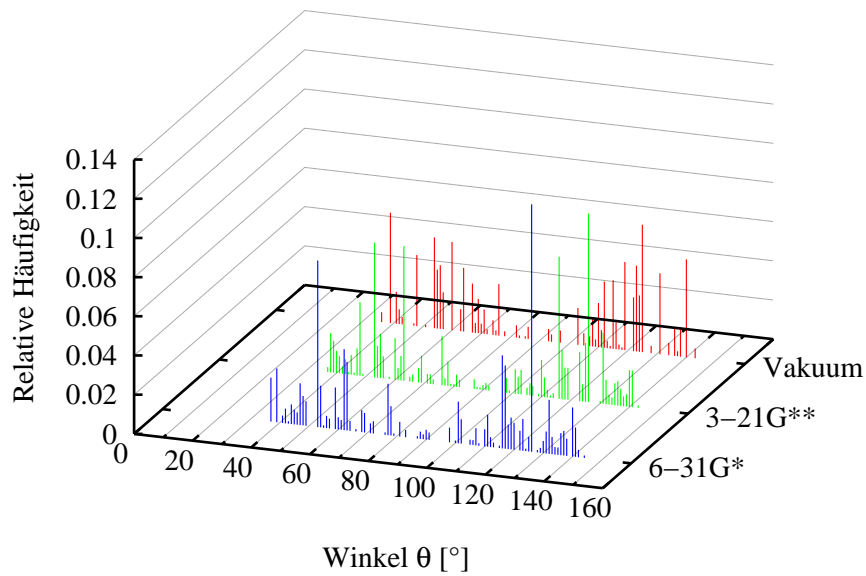


ABBILDUNG 4.2.19. Histogramme mit Auflösung 1° für den Winkel θ .

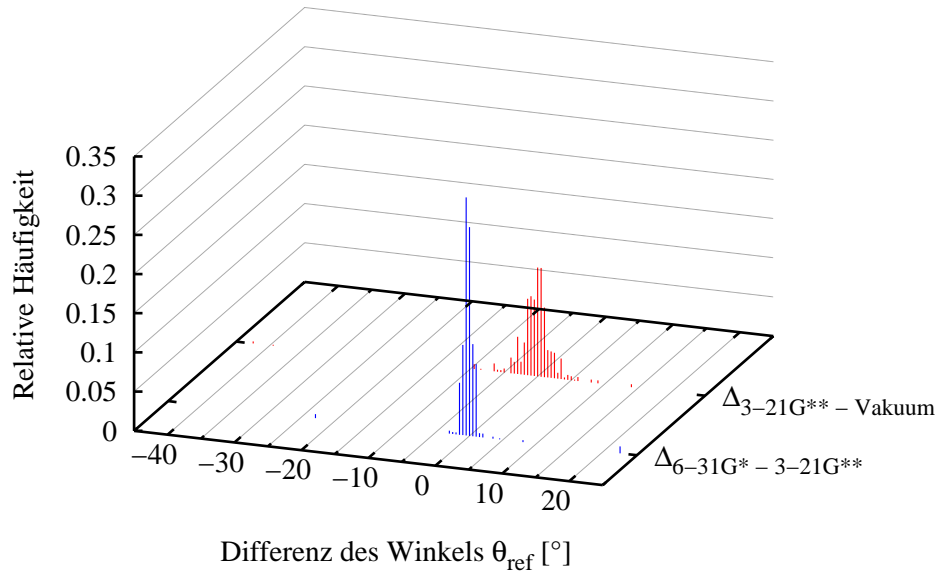


ABBILDUNG 4.2.20. Histogramme der Änderung des Winkels θ beim Übergang von Phase A zu B und von Phase B zu C des AGOLM. Auflösung der Histogramme ist 0.5° .

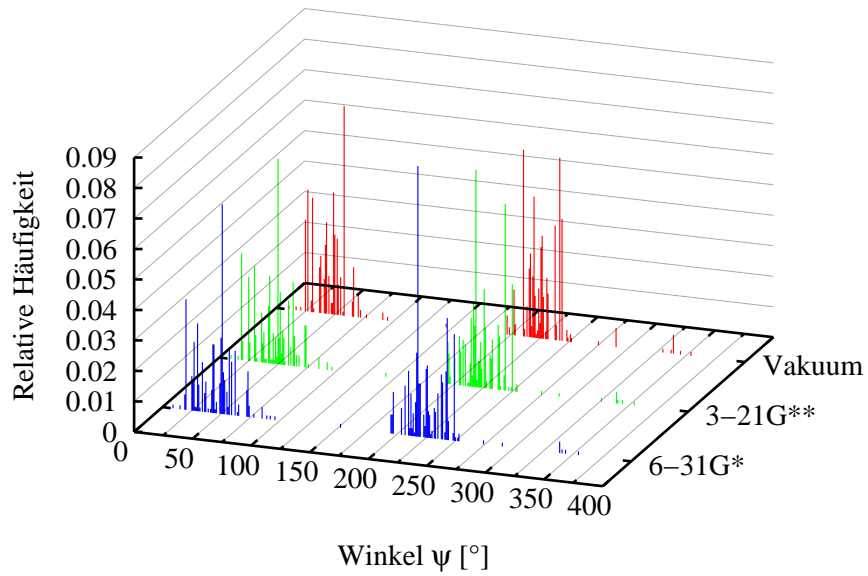


ABBILDUNG 4.2.21. Histogramme mit Auflösung 1° für den Winkel ψ .

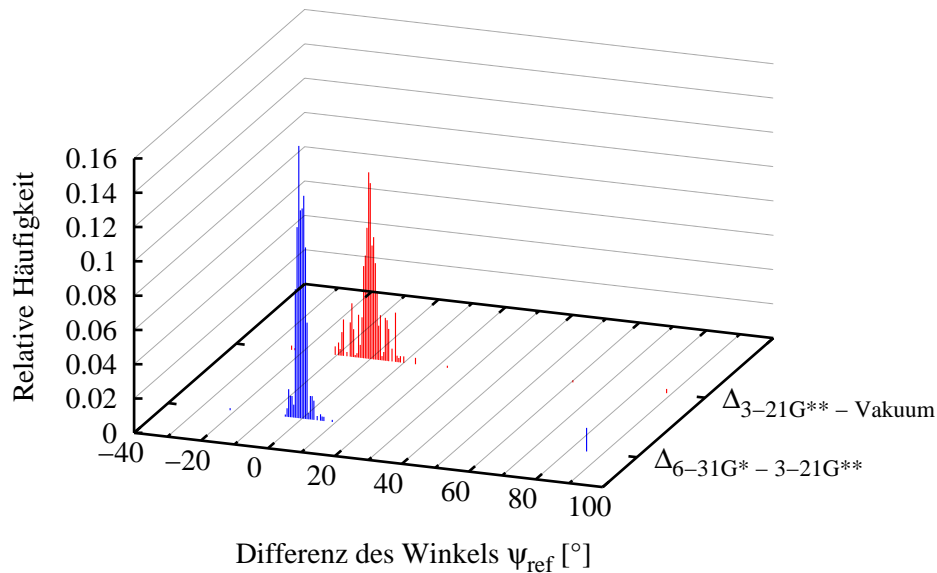


ABBILDUNG 4.2.22. Histogramme der Änderung des Winkels ψ beim Übergang von Phase A zu B und von Phase B zu C des AGOLM. Auflösung der Histogramme ist 0.5° .

te um 20° , um 50° , von 125° bis 160° , von 190° bis 200° , von 238° , von 270° und von 320° bis 360° annehmen kann. Der Übergang von Phase A zu Phase B des AGOLM ergibt, daß bei 22,5 % der Strukturen keine Änderung ($\Delta\phi = 0^\circ$), bei weiteren 60 % der Strukturen Änderungen von bis zu $\pm 1,5^\circ$, und bei den restlichen Strukturen größere Änderungen bis zu $\pm 5^\circ$ (s. Abb. 4.2.18) vorliegen. Der Übergang von Phase B zu C zeigt eine engere Verteilung, deren Maximum bei $-0,5^\circ$ ist, d. h. in fast 39 % der Fälle ändert sich der Winkel ϕ durch den Basissatzwechsel geringfügig um $-0,5^\circ$. Der Winkel θ (Abb. 4.2.19) ist im Bereich von 40° bis 140° einigermaßen gleichverteilt. Kleinere und größere Winkel sind nicht möglich, weil in beiden Fällen die Aminogruppen der Zeolithwand zu Nahe kommen müßten. Außerdem ist ersichtlich, daß Winkel um 90° eine sehr niedrige relative Häufigkeit haben. Diese Winkel würden einem zur Zeolithwand parallelen Thionin entsprechen, was energetisch ungünstig ist, weil das starrgehaltene Thionin die beiden Aminogruppen nicht so einstellen kann, daß diese optimal mit dem Zeolithgitter wechselwirken können. Wegen der Symmetrie des Thioninmoleküls sollte die Verteilung für θ also um den Wert $\theta = 90^\circ$

symmetrisch sein, was in Abb. 4.2.19 gut ersichtlich ist. Aus dieser Abbildung geht weiterhin hervor, daß die Verteilung der Phase C, also für die mit dem Basissatz 6-31G* angepaßten Strukturen zwei Maxima für θ bei 53° und 126° mit einer relativen Häufigkeit von 8,5 % bzw. 12,6 % hat. Die Vakuumverteilung weist demgegenüber kein wirklich herausragendes Maximum auf, und die Verteilung der Phase B zeigt an diesen beiden Stellen ebenfalls Maxima, darüberhinaus aber noch zwei weitere Maxima bei 63° und 116° . Die Änderungen des Winkels θ durch Anpassung der Thioninpartialladungen, in Abb. 4.2.20 dargestellt, sind vergleichbar den Änderungen des Winkels ϕ . Auftretende Werte für den Winkel ψ sind in den Histogrammen der Abb. 4.2.21 aufgetragen. Die Werte liegen im wesentlichen in zwei Intervallen: von 20° bis 100° , und von 195° bis 250° . Eine Überprüfung ergibt, daß in dem Histogramm eine Spiegelachse bei 135° existiert, was auch eine Folge der Erfordernis der Rechtshändigkeit des Laborkoordinatensystems ist; ansonsten wären die zwei Banden auf eine abgebildet worden (vgl. Abschn. 3.4, S. 28). Änderungen von ψ sind deutlicher ausgeprägt als bei den anderen Eulerwinkeln. Fast 98 % der gesamten Änderungen liegen im Intervall von -10° bis $+10^\circ$ für den Übergang von Phase A nach B. Für den Übergang von B nach C liegt dieser Wert im gleichen Intervall bei 98,5 %. Änderungen von bis zu $\pm 2,5$ % treten als Häufigstes auf.

Insgesamt kann das hier durchgeführte Verfahren der Strukturoptimierung durch Ladungsanpassung mit einer *ab-initio*-Geometrieoptimierung verglichen werden, bei der mit einem kleineren Basissatz voroptimiert wird, und das Ergebnis mit einem großen Basissatz und höherem rechnerischen Aufwand nachoptimiert wird, wodurch Winkel und Abstände des optimierten Moleküls nochmals geringfügig verändert werden und sich zudem eine erheblich bessere energetische Beschreibung der Potentialfläche ergibt. Dieser Befund deckt sich mit Ergebnissen aus Arbeiten über die Einbeziehung von Polarisierbarkeiten in Argon-Cluster [64]. Auch dort wurde gefunden, daß die zum Zweck der Berücksichtigung von Polarisierung verwendeten Axilrod-Teller-Potentiale die Energetik der Argon-Cluster deutlich (bis zu 20%) beeinflussen, während die Topographie nur schwach verändert wurde. Die hier gefundene Verteilungssymmetrie der Winkel τ , θ und ψ ist eine Folge der hohen Symmetrie des Wirt/Gast-Systems. Geringfügig auftretende Asymmetrien reflektieren die Chloridpräsenz.

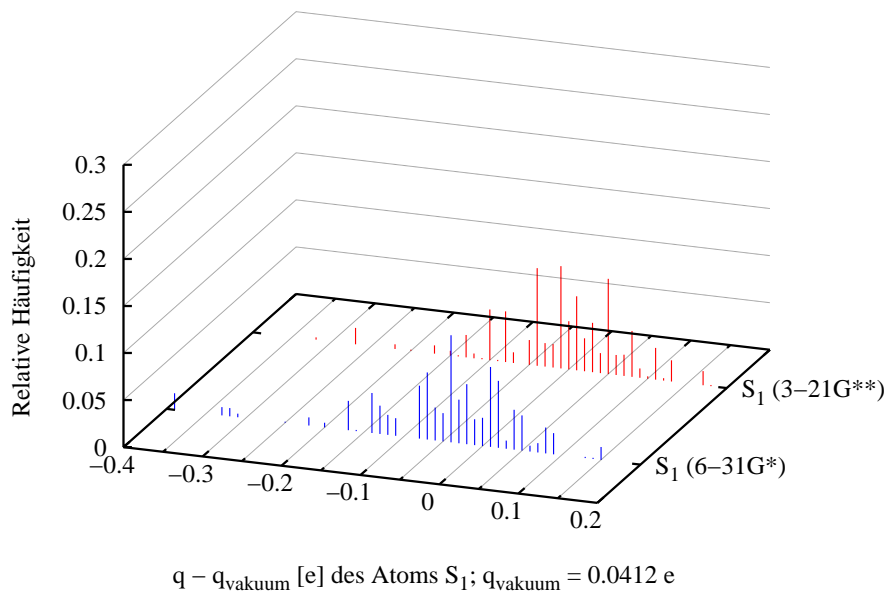


ABBILDUNG 4.2.23. Differenz der angepaßten Partialladung des Atoms S_1 zu der Vakuumpartialladung. $1\text{e} = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$.

4.2.3. Ladungen. Am Beispiel einiger ausgesuchter Atome des Thionins werden hier die Änderungen der Partialladungen durch die Anpassung an die lokale Umgebung im Superkäfig vorgestellt und diskutiert. Dazu sind in den folgenden Abbildungen Histogramme der Differenzen der Partialladungen beim Übergang von Phase A zu Phase B (3-21G**-Verteilung) und von Phase A zu Phase C (6-31G*-Verteilung) des AGOLM dargestellt. Histogrammeinträge bei 0 Elementarladungen (e) entsprechen daher in beiden Fällen gerade der Vakuumpartialladung (vgl. Tab. 1). Allen in diesem Abschnitt vorgestellten Histogrammen liegt eine Auflösung von 0,01 Elementarladungen zugrunde. Wie in Abschn. 4.2.2 schon angedeutet, sind elektrostatische Wechselwirkungen der Heteroatome des Thionins und der beiden Aminogruppen mit der lokalen Umgebung im Superkäfig besonders ausgeprägt. Aus diesem Grund sind in den Abb. 4.2.23 bis 4.2.26 die Partialladungen des Schwefelatoms S_1 , sowie der Atome der beiden Aminogruppen, N_{17} , H_{21} , H_{22} und N_{18} , H_{23} , H_{24} dargestellt. Die Partialladungen der Thioninatome sind für die Phasen B und C in Tab. 1 in Anhang C zusammengestellt.

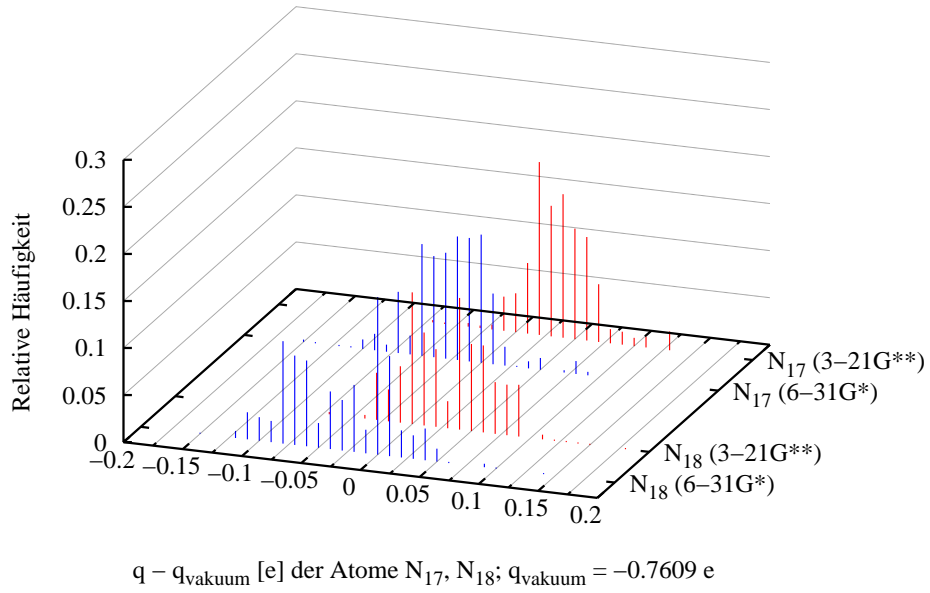


ABBILDUNG 4.2.24. Differenz der angepaßten Partialladung des Atome N_{17} und N_{18} zu der Vakuumpartialladung.

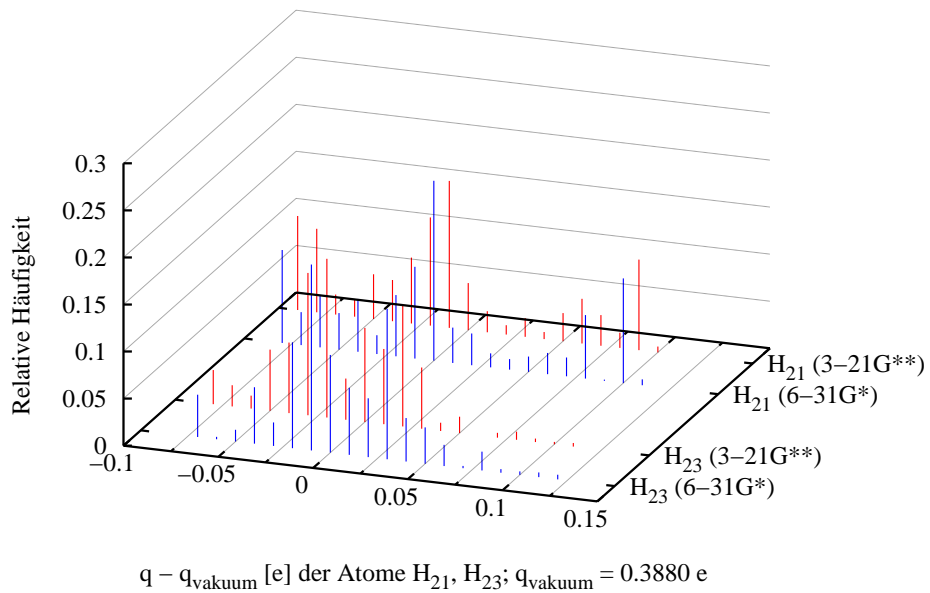


ABBILDUNG 4.2.25. Differenz der angepaßten Partialladung des Atome H_{21} und H_{23} zu der Vakuumpartialladung.

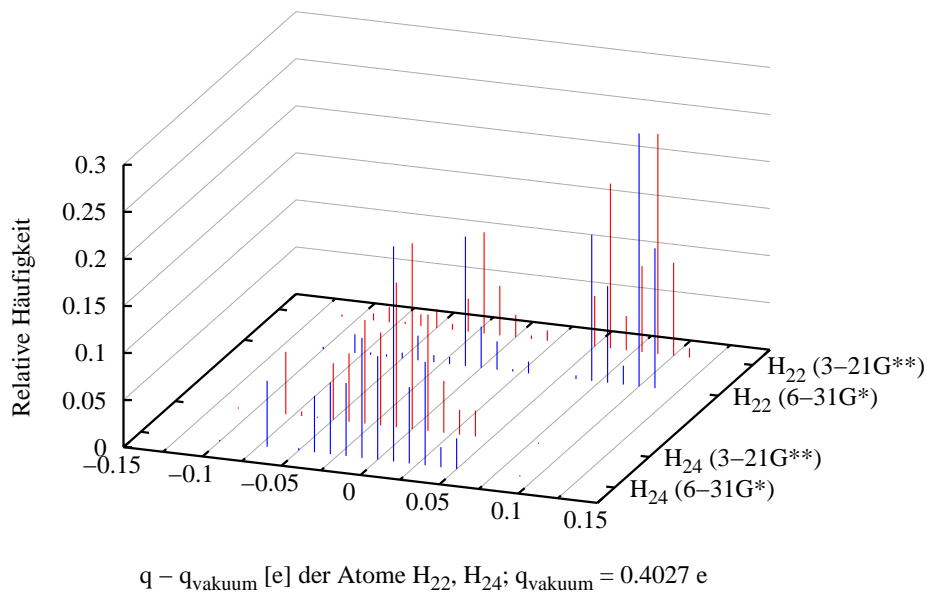


ABBILDUNG 4.2.26. Differenz der angepaßten Partialladung des Atoms H_{22} und H_{24} zu der Vakuumpartialladung.

Wie zu erwarten, ist das als einziges Thioninatom der dritten Periode entstammende Schwefelatom das polarisierbarste Atom, wie sich deutlich an der im Vergleich zu den anderen Thioninatomen breitesten Verteilung der auftretenden Partialladungen zeigt (s. Abb. 4.2.23). Das Schwefelatom, dessen Partialladung im Vakuum 0,0412 e beträgt, hat im Verlauf des AGOLM Partialladungen zwischen -0,39 und 0,15 e und weist im Durchschnitt eine Ladungsänderung von $\pm 0,1$ e auf. Die beiden dargestellten Verteilungen sind sehr ähnlich, jedoch kommen bei der Differenzverteilung von Phase A nach C Änderungen zu kleineren Partialladungswerten hin häufiger vor als in der Differenzverteilung von Phase A nach B (Abb. 4.2.23). In der letztgenannten Verteilung fehlt z. B. eine Partialladungsänderung von -0,39 e völlig.

In Abb. 4.2.24 sind die Ladungsänderungen für die Stickstoffatome der beiden Aminogruppen aufgezeigt. Auch hier sind die mit 6-31G* erhaltenen Partialladungen zu kleineren (negativen) Werten hin verschoben im Vergleich zu den Ergebnissen des Basissatzes 3-21G**. Die mit letzterem Basissatz erhaltenen Ergebnisse für die Atome N_{17} und N_{18} unterscheiden sich

durch die gleichmäßigere Verteilung der Partialladungsänderungen des N_{18} -Atoms im Bereich von $-0,025$ e bis $+0,09$ e, gegenüber der N_{17} -Verteilung, bei der Partialladungsänderungen von $+0,01$ e bis $+0,07$ e mit deutlich größerer relativer Häufigkeit auftreten. Ein ähnliches Bild ergibt sich für die entsprechenden 6-31G*-Verteilungen. Für das N_{18} -Atom ergibt sich ein relativ gleichmäßig verteilter, aber breiterer Wertebereich der Partialladungsänderungen von $-0,12$ e bis $+0,05$ e, gegenüber dem deutlich bevorzugten Bereich von $-0,08$ e bis $+0,1$ e für das Atom N_{17} . Damit zeigt sich, daß, wie zu erwarten, die Symmetrie des Thioninmoleküls im Superkäfig aufgehoben ist.

Besonders deutlich wird dieser Effekt in den Abb. 4.2.25 und 4.2.26, die die Partialladungsänderungen der Aminogruppenwasserstoffatome des Thionins veranschaulichen. Die Atome H_{21} und H_{22} , die an das N_{17} -Atom gebunden sind und zusammen mit diesem die eine Aminogruppe bilden, durchlaufen sehr große Partialladungsänderungen während der Anwendung des AGOLM. Generell sind für die vier Aminowasserstoffatome die Verteilungen der Partialladungsänderungen in den beiden unterschiedlichen Anpassungsphasen B und C nahezu identisch, mit dem Unterschied, daß durch den Übergang zu Phase C, also den Fall der 6-31G*-Verteilung, die entsprechenden Histogramme um ungefähr $0,01$ e zu größeren, positiven Werten hin verschoben sind. Im folgenden sind deshalb nur die erhaltenen Partialladungsdifferenzen der 6-31G*-Verteilung ausgeführt. Für H_{21} findet man Partialladungswerte von $-0,08$ e bis $+0,11$ e, mit Maxima bei $-0,08$ e, 0 e, und $+0,1$ e. Über nahezu den gleichen Wertebereich verteilen sich die Änderungen der Partialladung des Atoms H_{22} . Deutliche Unterschiede im Vergleich zu Atom H_{21} sind das Fehlen des Maximums bei $-0,08$ e, das Maximum bei $-0,01$ e (statt bei 0 e), das Fehlen von Histogrammeinträgen zwischen $0,03$ e und $0,06$ e, sowie die besonders große relative Häufigkeit von Werten des Bereiches von $0,06$ e bis $0,11$ e. Insgesamt sind fast 70% der Einträge in das Histogramm in diesem Wertebereich zu finden. Diese drastischen Partialladungsänderungen sind in der aus den Atomen N_{18} , H_{23} und H_{24} bestehenden Aminogruppe nicht zu finden. Das Atom H_{23} weist Partialladungsänderungen im Bereich von $-0,07$ e bis $+0,12$ e auf, wobei Partialladungsänderungen im Bereich von $+0,06$ e bis $+0,12$ e allerdings nur ca. 6% der gesamten Einträge ausmachen. Das Maximum dieser

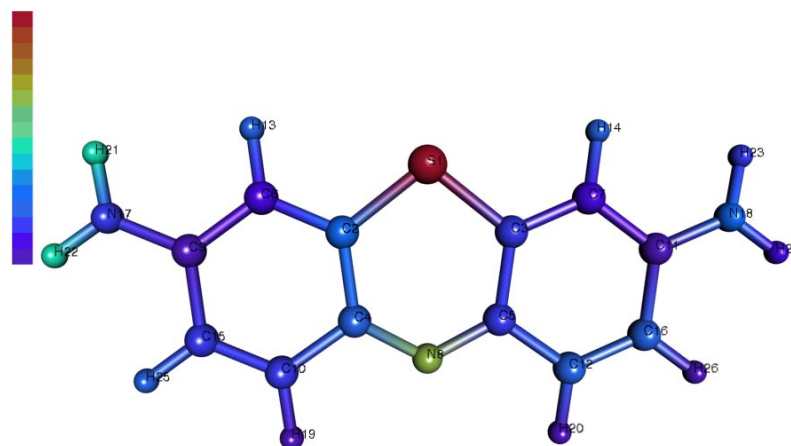


ABBILDUNG 4.2.27. Farbkodierte Darstellung der mittleren quadratischen Abweichung (blau: niedrig, rot: hoch) der in Phase C auftretenden Partialladungen. Diese Abbildung soll nur die Größe der für das Thionin tatsächlich gefundenen Ladungsfluktuationen (u. a. durch den Chlorideinfluß) aufzeigen. Deshalb wird auf eine Mittelung der RMS-Werte symmetrisch äquivalenter Atome verzichtet.

Verteilung ist mit fast 20% bei $-0,01$ e. Das Atom H_{24} untergeht Partialladungsänderungen im Bereich von $-0,05$ e bis $+0,05$ e, mit einem zusätzlichen Maximum von 7% relativer Häufigkeit bei $-0,07$ e.

Die Größe der Partialladungsänderungen jedes Thioninatoms ist in Abb. 4.2.27 veranschaulicht. In dieser Abbildung ist die mittlere quadratische Abweichung (rms) der in Phase C des AGOLM auftretenden Partialladungen auf den entsprechenden Thioninatomen farbkodiert aufgetragen (vgl. Anhang C). Dabei sind hohe rms-Werte durch eine rote und niedrige rms-Werte durch eine blauviolette Farbe kodiert. Diese Darstellung gibt somit Anhaltspunkte über die Polarisierbarkeit einzelner Thioninbereiche. Aus Abb. 4.2.27 geht hervor, daß, wie bereits vorgestellt, das S_1 -Atom das polarisierbarste Thioninatom ist. Außerdem sind die Atome H_{21} , H_{22} und N_8 deutlich polarisierbar. Das gerade die beiden Wasserstoffatome H_{21} und H_{22} stark polarisiert worden sind, und nicht die entsprechenden Atome H_{23} und H_{24} der anderen Aminogruppe, wird in Abschn. 4.2.4 durch die Nähe des Chloridions erklärt. Weiterhin ist in Abb. 4.2.27 ersichtlich, daß die

Atome C_9 und C_{11} , H_{19} und H_{20} , sowie das Atom H_{26} am wenigsten polarisiert sind. Das prinzipiell das letztgenannte Atom polarisierbar ist, ergibt sich aus dem Vergleich mit dem Atom H_{25} , das an einer äquivalenten Position im Thionin sitzt und in den vorliegenden Strukturen merklich polarisiert ist.

Auf die Angabe und den Vergleich des Dipolmomentes des Thionins wird an dieser Stelle verzichtet, weil damit keine neue Einsicht in das System verbunden ist. Aufgrund der einfach positiven Ladung des Thionins ist das Dipolmoment vom gewählten Koordinatensystem abhängig. Um ein Dipolmoment anzugeben müßte deshalb eine Monopolreduktion durchgeführt werden.

4.2.4. Gegenion: Chlorid. In Abschn. 4.2.1 wurde gezeigt, daß die Gast-Gast-Wechselwirkungsenergie eine starke Absenkung im Verlauf des AGOLM erfährt (vgl. Abb. 4.2.8). Diese Energieänderung wird durch die Anpassung der Thioninladungen an das benachbarte Chloridion hervorgerufen. Das Chloridion, daß ursprünglich zufällig in einem zum das Thioninkation beinhaltenden Superkäfing benachbarten Superkäfing plaziert wurde (vgl. Abschn. 3.1), diffundierte zu Beginn der Hochtemperaturtrajektorie in die Nähe des positiv geladenen Thionins und verblieb dort während der gesamten weiteren Simulationen. In Abb. 4.2.28 sind Histogramme, die den kleinsten Abstand des Chloridions zu einem Thioninatom angeben für die drei Phasen des AGOLM dargestellt. Es zeigt sich, daß dieser Abstand sehr klein ist: Mit einer relativen Häufigkeit von fast 75% ist ein Abstand von 2,1 Å am häufigsten. Das Chlorid bildet zusammen mit dem Thionin ein Ionenpaar. Im Rahmen des Modellsystems kann das Chloridion dem Thionin aufgrund der van-der-Waals-Abstoßung nicht näher kommen. Wie in der Abbildung ersichtlich, wird dieser Abstand beim Übergang von Phase A zu B noch um 0,1 Å kleiner, was eine Folge der Ladungsanpassung ist. Die Verkleinerung dieses Abstandes ist es, die die Gast-Gast-Wechselwirkungsenergie so deutlich absenkt. In Abb. 4.2.29 ist quantifiziert, zu welchem Thioninatom das Chloridion der nächste Nachbar ist. Mit fast 70% relativer Häufigkeit ist dies das Thioninatom H_{22} , gefolgt von H_{21} mit fast 25%. Die restlichen 5% verteilen sich auf H_{23} , S_1 und die anderen in Abb. 4.2.29 gezeigten Atome. Dieser Befund erklärt die in Abschn. 4.2.3

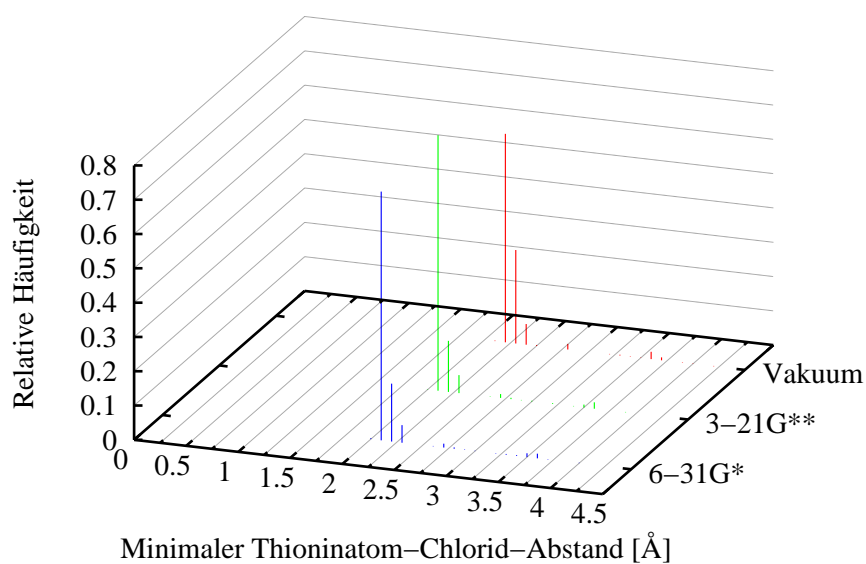


ABBILDUNG 4.2.28. Vergleich des minimalen Thioniumatom-Chlorid Abstandes während der drei Phasen.

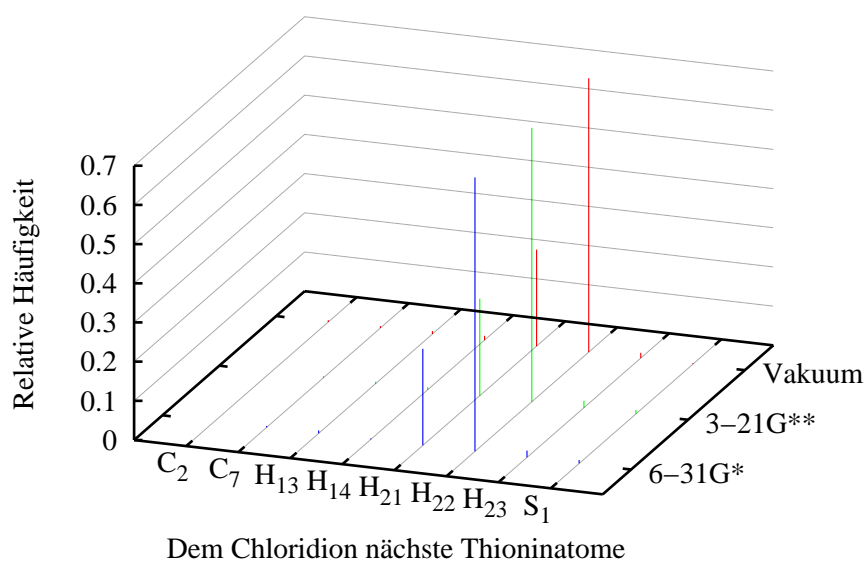


ABBILDUNG 4.2.29. Relative Häufigkeit, mit der ein Thioniumatom das Chloridion als nächsten Nachbarn hat.

diskutierten großen Partialladungsänderungen für die Aminowasserstoffatome H_{21} und H_{22} .

KAPITEL 5

Adsorptionsplätze

Die folgende Diskussion beschränkt sich auf die Zielstrukturen der Phase C des AGOLM. Wie sich in Kap. 4.2 aber gezeigt hat, sind die Resultate der Phasen B und C sehr ähnlich, so daß auch für die hier diskutierten Ergebnisse keine großen Abweichungen zu erwarten sind.

5.1. Clusterbildung

Nachdem durch Anwendung des AGOLM ein Satz von lokalen Minima entsprechenden (Ziel-) Strukturen erzeugt wurde, geht es als nächstes darum, zu analysieren, wie sich diese Minima strukturell und energetisch verteilen. Durch eine entsprechende Kategorisierung können die Adsorptionsplätze bestimmt werden (s. Kap. 5.3). Als Werkzeug zur Bestimmung der strukturellen Ähnlichkeit der Minima untereinander dient das in Kap. 3.6 beschriebene agglomerative Clustering. Dabei wird die Annahme gemacht, daß gleiche Thioninpositionen relativ zum Zeolithen dem gleichen lokalen Minimum entsprechen, unabhängig von der Position des Gegenions oder geringfügigen Verschiebungen des Gitters. Dementsprechend erfolgt das Clustering ausgehend von Koordinaten, die die Position des Thionins relativ zum Zeolithen beschreiben. In umfangreichen Voruntersuchungen ergab sich, daß reine Abstandskoordinaten ausgehend von der in Kap. 3.4 eingeführten Einteilung der 12-T-Fenster in nächstes, zweitnächstes, usw. Fenster zum Thioninmittelpunkt am besten geeignet sind, symmetrische Positionen des Thionins im Superkäfig durch das Clustering als zu einem lokalen Minimum gehörend zu erkennen. Ein weiterer Vorteil der ausschließlichen Verwendung von Abständen zum Clustering besteht darin, daß auf die genaue Bestimmung der Wichtungsfunktionen ρ_k in Gl. 3.6.1 verzichtet werden kann. Da die Abstandsänderungen ungefähr vergleichbar sind, reicht es, die ρ_k gleich $1/\text{\AA}$ zu setzen, wodurch die Dimensionslosigkeit der nach Gl. 3.6.1 berechneten euklidischen Abstände gewährleistet wird.

TABELLE 1. Die Anzahl der durch das agglomerative Clustering gebildeten Cluster.

Phase	Anzahl der Cluster
A	56
B	92
C	93

Die verwendeten Koordinaten sind: der Abstand des Thioninmittelpunktes zum Superkäfigzentrum (d_{sc}), der Abstand des Thioninmittelpunktes zum Mittelpunkt des nächsten 12-T-Fensters (d_{w1}), der Abstand des Thioninmittelpunktes zum Mittelpunkt des zweitnächsten 12-T-Fensters (d_{w2}), der Abstand des N₁₇-Atoms zum Mittelpunkt des nächsten 12-T-Fensters (d_{w1-N17}), der Abstand des N₁₈-Atoms zum Mittelpunkt des nächsten 12-T-Fensters (d_{w1-N18}), sowie der Abstand des N₁₇-Atoms zum Mittelpunkt des zweitnächsten 12-T-Fensters (d_{w2-N17}).

Die in Kap. 3.4 eingeführten Koordinaten eignen sich aus zwei Gründen nicht für das hier beschriebene Clustering: Zum einen würde eine Mischung aus Abstandskoordinaten (d_{w1}) und Winkelkoordinaten (ω , τ , ϕ , θ und ψ) verwendet, wodurch es erforderlich würde, die Wichtungsfunktionen ρ_k explizit zu bestimmen, was schwierig durchzuführen wäre. Zum anderen weisen die Eulerwinkel aufgrund der Erfordernis der Rechtshändigkeit des Laborkoordinatensystems (vgl. Kap. 3.4) eine zusätzliche Periodizität auf, die beim Clustering dazu führen würde, dass symmetrisch äquivalente Thioninpositionen in verschiedene Cluster kämen, falls dies nicht extra berücksichtigt würde. Der andere für das hier durchzuführende Clustering in Frage kommende Koordinatensatz, die Thioninpartialladungen, erweist sich aufgrund der Abhängigkeit von der Chloridposition als unpraktikabel (vgl. Kap. 4.2.3).

Mit den oben beschriebenen sechs Abstandskoordinaten wurde das agglomerative Clustering für jede der drei Phasen gemäß Kap. 3.6 durchgeführt, wobei der Schrankenwert B , der die Grenze für die Ähnlichkeit zweier Strukturen bildet, empirisch zu 0.8 bestimmt wurde. Die Anzahl der gebildeten Cluster ist in Tab. 1 zusammengestellt. In Abb. 5.1.1 sind Histogramme dargestellt, die die Verteilung der Clustergrößen für jede der drei Phasen wiedergeben. Wie sich zeigt, sind in jeder Phase die Cluster die aus

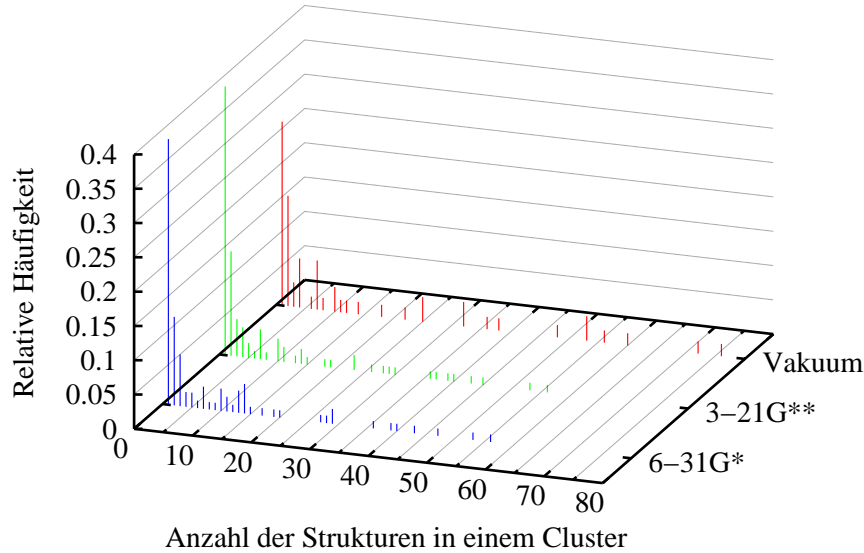


ABBILDUNG 5.1.1. Histogramme der Anzahl an Strukturen in einem Cluster für jede der drei Phasen.

nur einer Struktur gebildet werden, also Cluster der Größe 1, mit einer relativen Häufigkeit zwischen 25% und 40% in der Überzahl. In Phase A ist die maximale Anzahl lokaler Minima in einem Cluster 76, in Phase B und C 56 Strukturen. Durch die Anwendung des AGOLM wird die Clusterzahl vergrößert, die Clustergröße damit verkleinert.

In Anhang D sind die physikalischen Größen der in Phase C auftretenden Cluster zusammengestellt, die die Grundlage für die weitere Diskussion in Kap. 5 bilden. Die angegebenen Energien sind die Mittelwerte der Energien der zu einem Cluster gehörenden Strukturen. In den Tabellen in Anhang D sind als Maß für die Fluktuationen der zu einem Cluster gefundenen Energien die Standardabweichungen angegeben. Diese Standardabweichungen können als Fehler des hier durchgeführten Computerexperimentes gewertet werden. In Tab. 2 in Anhang D sind die Ergebnisse eines zweiten, feineren Clusterings aufgeführt. Hierzu wurden mit den bereits gebildeten Cluster der Tab. 1 ein feineres Clustering über die Winkelkoordinaten $\omega, \tau, \phi, \theta, \psi$

durchgeführt und auf diese Weise zueinander symmetrische Subcluster gebildet. Die Betrachtung der Winkelkoordinaten der in Tab. 2 zusammengefaßten Subcluster bestätigt die in Kap. 4.2.2 konstatierte Periodizitätserhöhung der Winkel τ , θ und ψ .

5.2. Temperaturabhängige Besetzung der lokalen Minima

Nachdem die lokalen Minima zusammengefaßt und geordnet sind (Tabelle 1 in Anhang D), gilt es, die Adsorptionsplätze zu bestimmen. Zu diesem Zweck werden nach Gl. 5.2.1 durch Berechnung der Boltzmannfaktoren die relativen Besetzungszahlen für die nach der Energie sortierten lokalen Minima ermittelt und für verschiedene Temperaturen in Abb. 5.2.1 aufgetragen.

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i e^{-\frac{E_i}{RT}}}{\sum_i g_i e^{-\frac{E_i}{RT}}} \quad (5.2.1)$$

In Gl. 5.2.1 ist T die thermodynamische Temperatur in Kelvin, g_i der Entartungsfaktor für das lokale Minimum i , E_i die dazugehörige Energie in kJ/mol, R ist die Gaskonstante (8,314 J/molK) und $\frac{N_i}{N}$ gibt die relative Besetzung des Energieniveaus E_i an. Der Entartungsfaktor ist hier die Anzahl der einem lokalen Minimum zugeordneten Zielstrukturen (die *Clustergröße* in Anhang D). Wie sich in Abb. 5.2.1 zeigt, sind selbst bei einer Temperatur von 750 K nur die drei energetisch niedrigsten lokalen Minima signifikant besetzt, d. h., daß diese im thermodynamischen Gleichgewicht die Adsorptionsplätze darstellen. Diese Adsorptionsplätze, in der Folge in der Reihe aufsteigender Energie als α (Abb. 5.3.1), β (Abb. 5.3.2) und γ (Abb. 5.3.3) bezeichnet, werden in Kap. 5.3 ausführlich vorgestellt. In Anhang E sind die physikalischen Merkmale dieser speziellen lokalen Minima vollständig tabellarisch zusammengefaßt.

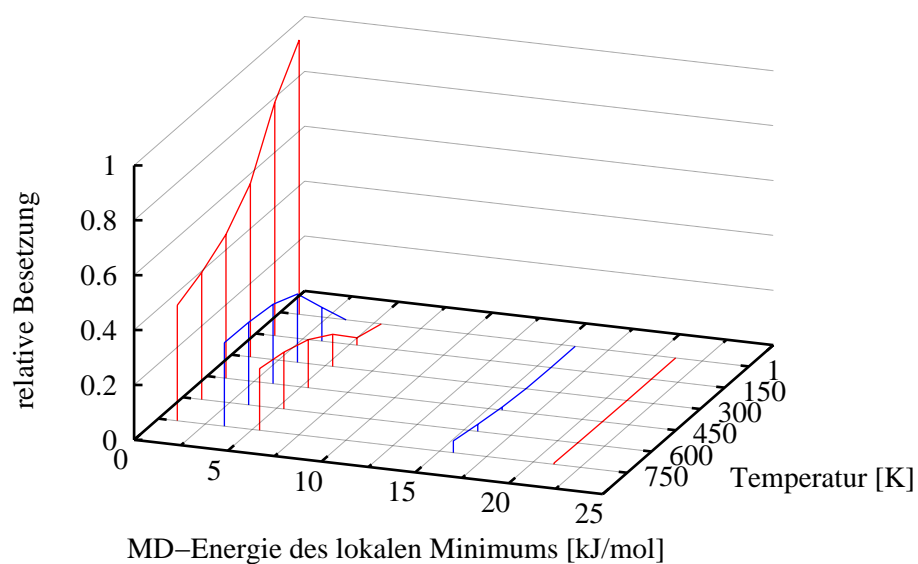


ABBILDUNG 5.2.1. Boltzmannfaktoren von einigen in Anhang D angegebenen lokalen Minima. Minima höherer Energie haben für den angegebenen Temperaturbereich einen Boltzmannfaktor nahe 0.

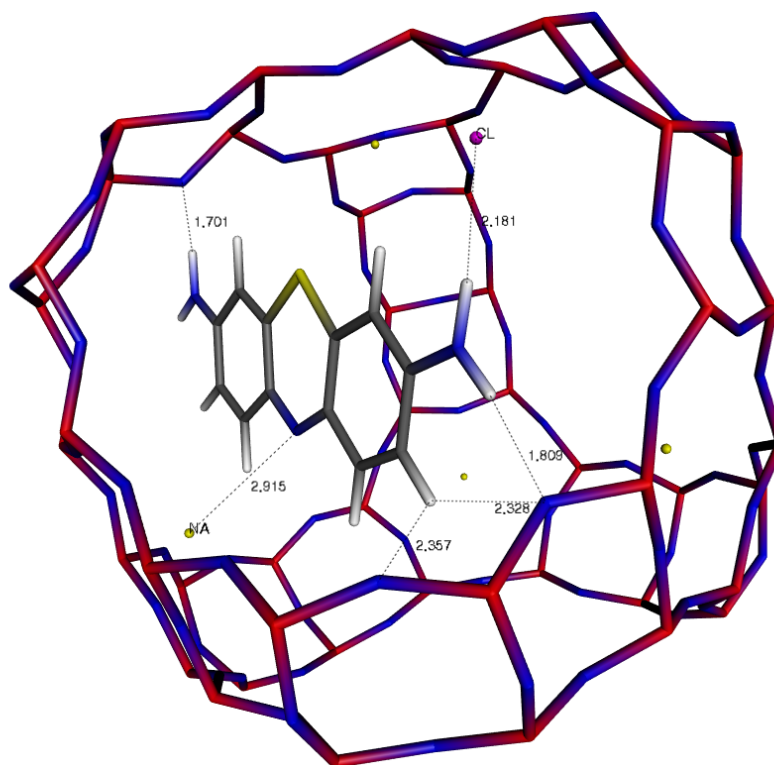


ABBILDUNG 5.3.1. Adsorptionsplatz α . Die angegebenen Abstände, auf die im Text näher eingegangen wird, sind in Å angegeben.

5.3. Beschreibung der Adsorptionsplätze

Der Adsorptionsplatz α (Abb. 5.3.1) zeichnet sich als energieniedrigster Adsorptionsplatz dadurch aus, daß das Thionin in ihm positioniert die größte Anzahl an günstigen Wechselwirkungen mit seiner Umgebung, dem Zeolithgitter und dem Chloridion, ausbilden kann.

Um das Wechselwirkungsverhalten zu quantifizieren, sind in den Tab. 2, 3 und 4 für die drei Adsorptionsplätze die Paare von Thioninatomen und Umgebungsatomen eingetragen, deren Abstand kleiner als 3 Å ist. Die Einträge in den Tab. 2, 3 und 4 sollen zunächst nur die geometrische Situation im Superkäfig klären helfen und noch nicht “Wechselwirkungspaare” implizieren. Ganz besonders gilt dies für die in den genannten Tabellen zu findenden Atompaare, an denen T-Atome des Gitters beteiligt sind.

Die entsprechenden Atompaare Thioninatom-T-Atom sind nur aufgrund des erfüllten Abstandskriteriums in die Liste aufgenommen. In dem in

TABELLE 2. Thioninatom-Umgebungsatompaare mit einem Abstand kleiner als 3 Å für Adsorptionsplatz α . Die aufgeführten Umgebungsatome sind bis auf das Natriumatom (Nachbar von N₈ und H₂₀) unterschiedliche Atome.

Thioninatom	Umgebungsatom	Abstand Å
N ₈	Na	2,92
H ₁₄	O ₁	2,42
H ₁₄	O ₂	2,87
N ₁₇	O ₁	2,74
N ₁₈	O ₁	2,65
N ₁₈	O ₄	2,82
H ₂₀	Na	2,52
H ₂₀	O ₄	2,98
H ₂₁	Cl	2,18
H ₂₂	Si	2,76
H ₂₂	O ₁	1,81
H ₂₂	Si	2,93
H ₂₂	O ₄	2,81
H ₂₃	O ₁	1,70
H ₂₃	Si	2,97
H ₂₃	O ₄	2,63
H ₂₃	Si	2,62
H ₂₅	O ₁	2,33
H ₂₅	Si	2,70
H ₂₅	O ₄	2,36

dieser Arbeit verwendeten idealisierten Zeolithmodell wird nicht zwischen Silicium- und Aluminiumatomen des Gitters unterschieden (vgl. Kap. 3.1.1).

Bei Betrachten der Tab. 2, 3 und 4 fällt auf, daß die Anzahl der Paare Thioninatom-Umgebungsatom mit einem Abstand kleiner als 3 Å in der Reihenfolge aufsteigender Adsorptionsplatzenergien von 20 für α über 18 für β auf 13 für γ abfällt. Damit wird offenbar, daß das Thioninmolekül in der Reihenfolge aufsteigender Adsorptionsplatzenergien immer weniger in der Nähe des Zeolithgitters positioniert ist. Unter den aufgeführten Atompaaren sind einige, deren günstiger Abstand zueinander sicherlich hauptsächlich für eine energetisch günstige Adsorption des Thionins verantwortlich ist. Die im folgenden aufgeführten Atompaare sind diejenigen, für die in den Abb. 5.3.1, 5.3.2 und 5.3.3 die Abstände eingezeichnet sind. Für

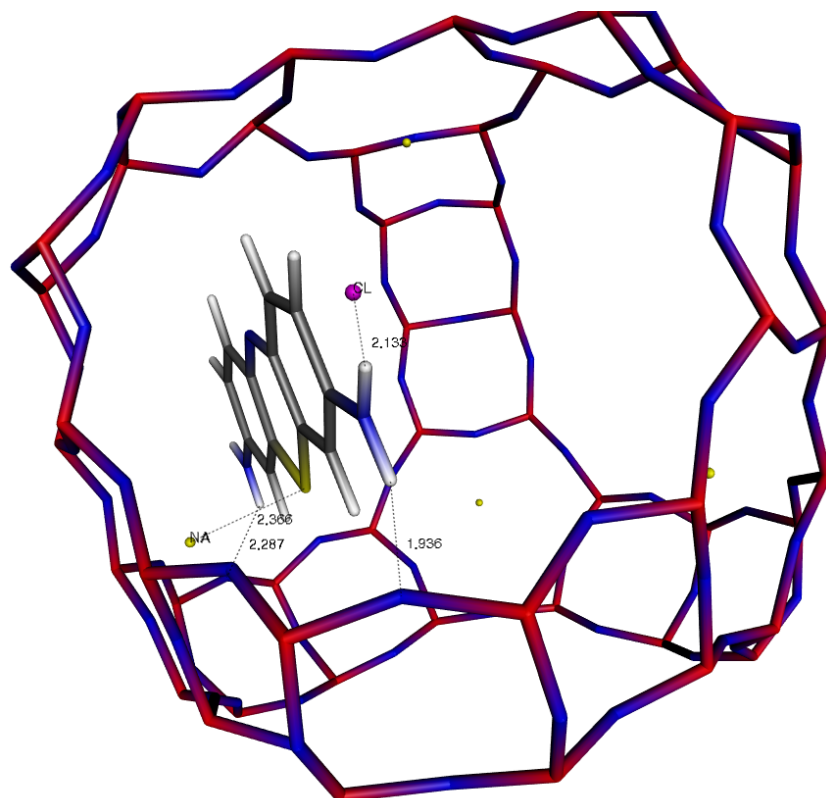


ABBILDUNG 5.3.2. Adsorptionsplatz β . Die angegebenen Abstände, auf die im Text näher eingegangen wird, sind in Å angegeben.

den Adsorptionsplatz α (vgl. Abb. 5.3.1) sind dies die Atompaare $N_8\text{-Na}$ (2,92 Å), $H_{21}\text{-Cl}$ (2,18 Å), $H_{22}\text{-O}_1$ (1,81 Å), $H_{23}\text{-O}_1$ (1,70 Å), $H_{25}\text{-O}_1$ (2,33 Å) und $H_{25}\text{-O}_4$ (2,36 Å), die eine eindeutig günstige elektrostatische Wechselwirkung bedeuten. Im Fall der Aminowasserstoffatome manifestieren sich diese Wechselwirkungen in Wasserstoffbrückenbindungen zu dem Zeolithgitter. Aufgrund der van-der-Waals-Abstoßung kann das Thioninmolekül nicht näher an die Zeolithwand heranrücken.

Die übrigen, hier nicht weiter erwähnten Atompaare müssen nicht unbedingt energetisch ungünstige Wechselwirkungen ergeben, da die Thioninatome durch die Ladungsanpassung die Möglichkeit haben, sich auf ihre Umgebung in bestimmten Grenzen einzustellen. Eine unter energetischen Gesichtspunkten günstigere Anordnung des Thionins im Superkäfig scheint nicht möglich, wie der Vergleich mit den Adsorptionsplätzen β und γ ergibt. Für β sind die folgenden Atompaare im Sinne günstiger elektrostatischer Wechselwirkung zu nennen (vgl. Abb. 5.3.2): $S_1\text{-Na}$ (2,76 Å),

TABELLE 3. Thioninatom-Umgebungsatompaare mit einem Abstand kleiner als 3 Å für Adsorptionsplatz β . Die aufgeführten Umgebungsatome sind alle unterschiedliche Atome.

Thioninatom	Umgebungsatom	Abstand Å
S ₁	Na	2.76
H ₁₃	O ₁	2.88
N ₁₇	O ₁	2.94
N ₁₇	O ₄	2.73
N ₁₈	O ₄	2.99
H ₁₉	O ₄	2.57
H ₁₉	O ₁	2.93
H ₂₀	O ₁	2.78
H ₂₀	O ₄	2.55
H ₂₁	Si	2.70
H ₂₁	O ₁	2.82
H ₂₁	O ₁	2.64
H ₂₁	Si	2.81
H ₂₁	O ₄	1.84
H ₂₂	Cl	2,13
H ₂₃	O ₁	2.77
H ₂₃	O ₁	2.80
H ₂₃	O ₄	2.18

H₂₁-O₄ (1,84 Å), H₂₂-Cl (2,13 Å) und H₂₃-O₄ (2,18 Å). Für γ sind dies (Abb. 5.3.3): N₈-Na (2,61 Å), H₂₂-Cl (2,11 Å). Es zeigt sich also, daß gerade die anziehenden elektrostatischen Wechselwirkungen quantitativ und qualitativ geringer werden für die höherenergetischen Adsorptionsplätze. Bemerkenswert ist, daß der Adsorptionsplatz β gegenüber α und γ eine “auf den Kopf gestellte” Thioninstruktur darstellt, in der eine Wechselwirkung zwischen dem S₁-Atom anstelle des N₈-Atoms und dem Natriumatom des S_{II}-Adsorptionsplatzes besteht.

Bei näherer Betrachtung der zum Adsorptionsplatz α gehörenden Zielstrukturen zeigt sich (vgl. Tab. 2 in Anhang D), daß zwei Gruppen zueinander spiegelbildlicher Strukturen vorliegen (Subcluster 1a und 1b in Tab. 2 in Anhang D). Die spiegelbildlichen Strukturen, die beide exakt dem Adsorptionsplatz α entsprechen, sind in Abb. 5.3.4 dargestellt. Für die Adsorptionsplätze β und γ und andere lokale Minima wird ebenfalls diese Form der spiegelsymmetrischen Anordnung des Thionins im Superkäfig gefunden.

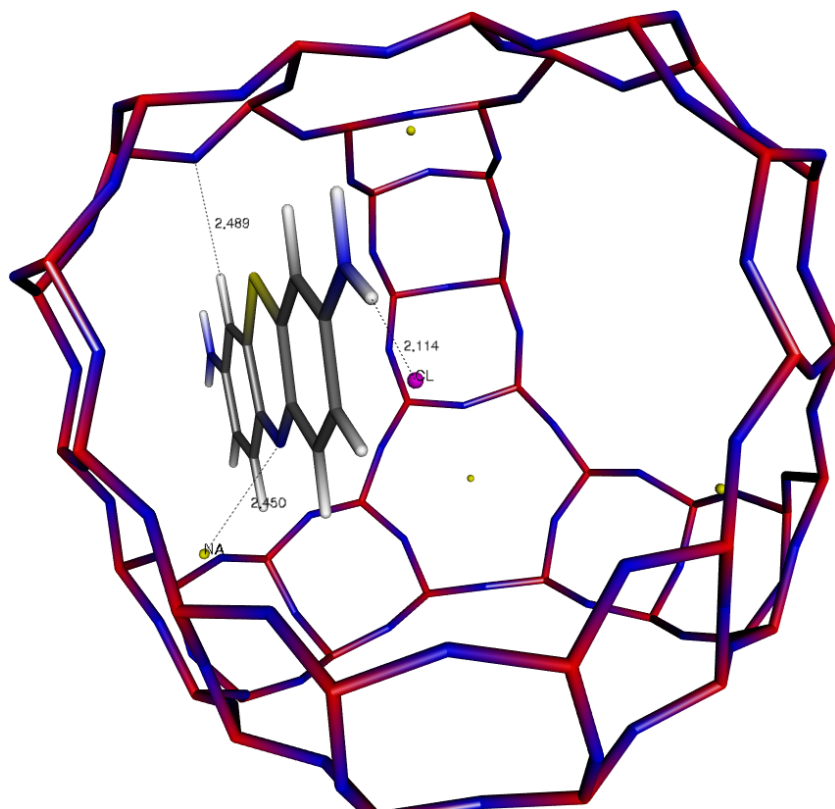


ABBILDUNG 5.3.3. Adsorptionsplatz γ . Die angegebenen Abstände, auf die im Text näher eingegangen wird, sind in Å angegeben.

Die geringfügig unterschiedlichen Energien der Subcluster eines Adsorptionsplatzes sind durch minimale Asymmetrien in der Thioninlage und dem Wirtsgitter, aber auch durch geringfügige Unterschiede der Chloridposition zu erklären. Die Differenzen bewegen sich im Rahmen der mit Computersimulationen erreichbaren Genauigkeit.

Zur Veranschaulichung der Unterschiede der hier diskutierten Adsorptionsplätze sind in Abb. 5.3.5 die den Adsorptionsplätzen entsprechenden Thioninlagen farbkodiert übereinander gelegt. In Tab. 5 sind die verwendeten Farbkodes der Adsorptionsplätze mitsamt den MD-Energien E_{ges} und den Standardabweichungen (RMS) der MD-Energien der zu dem Adsorptionsplatz gehörenden Zielstrukturen zusammengefaßt. Anzumerken ist, daß Adsorptionsplatz α auch diejenige Zielstruktur enthält, deren Gesamtenergie gleich null gesetzt wurde (vgl. Abschn. 4.1.1).

TABELLE 4. Thioninatom-Umgebungsatompaare mit einem Abstand kleiner als 3 Å für Adsorptionsplatz C. Die aufgeführten Umgebungsatome sind bis auf das Natriumatom (Nachbar von N₈ und H₂₀) alle unterschiedliche Atome.

Thionin-atom	Umgebungs-atom	Abstand Å
N ₈	Na	2.61
C ₁₀	O ₄	2.96
H ₁₃	O ₁	2.53
H ₁₃	O ₄	2.82
H ₁₄	O ₁	2.47
H ₁₄	O ₄	2.80
H ₁₉	O ₁	2.66
H ₁₉	Si	2.97
H ₁₉	O ₄	2.92
H ₂₀	Na	2.65
H ₂₂	Cl	2.11
H ₂₅	O ₁	2.70
H ₂₆	O ₁	2.55

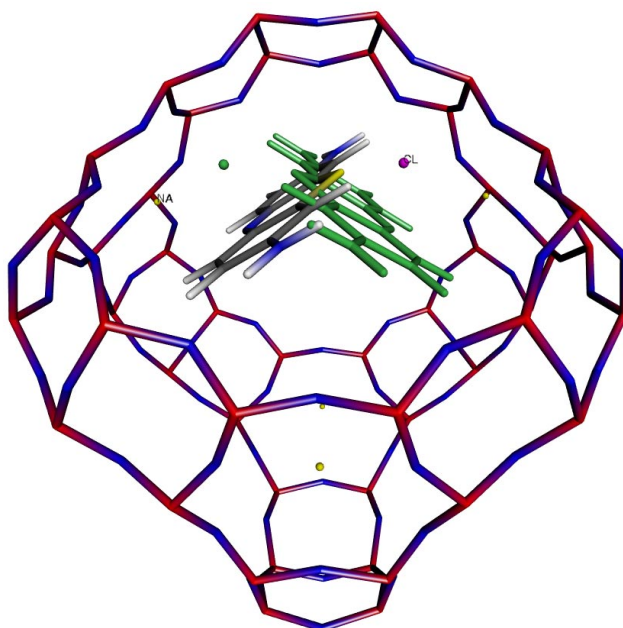


ABBILDUNG 5.3.4. Bild- und Spiegelbildstrukturen (Subcluster 1a und 1b der Tab. 2 in Anhang D) des Adsorptionsplatzes α . Die Spiegelbildstruktur ist in grün dargestellt.

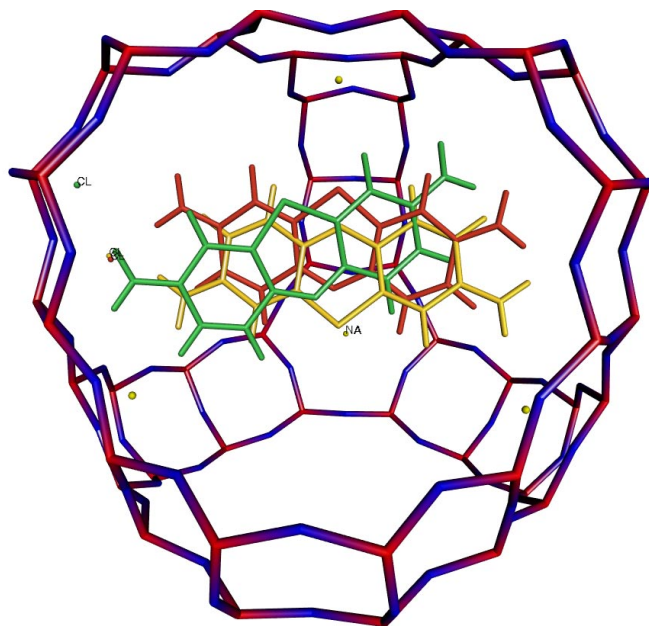


ABBILDUNG 5.3.5. Farbkodierte Darstellung der den drei Adsorptionsplätzen entsprechenden Thioninlagen im Superkäfing. Grün dargestellt ist das Thioninmolekül im Adsorptionsplatz α , gelb entspricht dem Adsorptionsplatz β , rot entspricht γ . Deutlich zu sehen sind die geringfügig unterschiedlichen Chloridpositionen.

TABELLE 5. Zusammenfassung der Adsorptionsplatzenergien und Farbkodes (vgl. Abb. 5.3.5).

Adsorptionsplatz	Farbkode	E_{ges} [kJ/mol]	RMS [kJ/mol]	Clustergröße
α	grün	1.0	0.91	13
β	gelb	3.5	1.49	14
γ	rot	5.4	1.03	14

5.4. Thermodynamik

Durch Anwendung der RIS-Näherung kann für das System Thionin in Zeolith NaY mit den geclusterten lokalen Minima (Tab. 1 in Anhang D) die Zustandssumme in Abhängigkeit von der Temperatur berechnet werden (vgl. Abschn. 2.3). Ausgehend von der Zustandssumme sind alle thermodynamischen Größen zugänglich. In diesem Abschnitt werden Ergebnisse für die Zustandssumme Q , die Innere Energie U , die Helmholtz-Energie A und die Wärmekapazität bei konstantem Volumen C_V jeweils in Abhängigkeit von

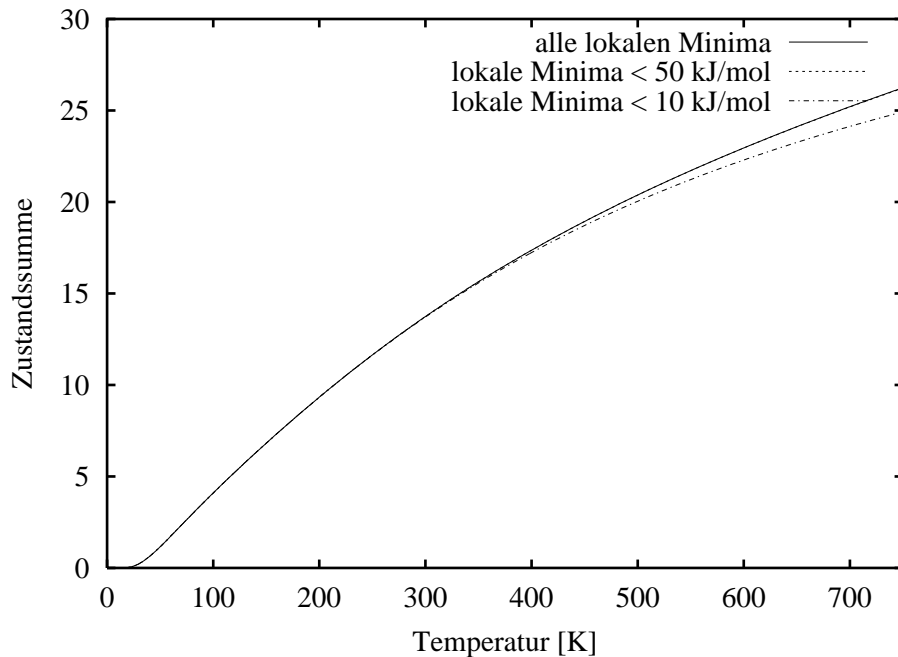


ABBILDUNG 5.4.1. Die Zustandssumme Q als Funktion der Temperatur, berechnet auf der Grundlage von drei verschiedenen Untermengen der Menge der geclusterten lokalen Minima.

der Temperatur vorgestellt. Zur Überprüfung der Stichhaltigkeit der identifizierten Adsorptionsplätze erfolgt die Berechnung der genannten thermodynamischen Funktionen jeweils für drei verschiedene Ausgangssituationen:

- (1) Für alle 93 geclusterten lokalen Minima (Tab. 1 in Anhang D)
- (2) Für eine Untermenge dieser Minima mit $E_{Minimum} < 50$ kJ/mol (entsprechend 12 lokalen Minima).
- (3) Für eine Untermenge dieser Minima mit $E_{Minimum} < 10$ kJ/mol (entsprechend 3 lokalen Minima).

Falls sich zeigt, daß jede hier behandelte thermodynamische Funktion für jeden dieser drei Fälle vergleichbare Ergebnisse liefert, dann ist damit bewiesen, daß die in Abschn. 5.3 beschriebenen Adsorptionsplätze (die energetisch niedrigsten drei lokalen Minima) ausreichen, um die essentiellen Details der PES des Systems abzubilden.

In Abb. 5.4.1 ist die Zustandssumme Q als Funktion der Temperatur dargestellt. Die Funktion verläuft bis ca. 18 K nahe bei 0 und steigt dann streng monoton an. Wie sich zeigt, sind die Kurven für die oben angeführten Fälle

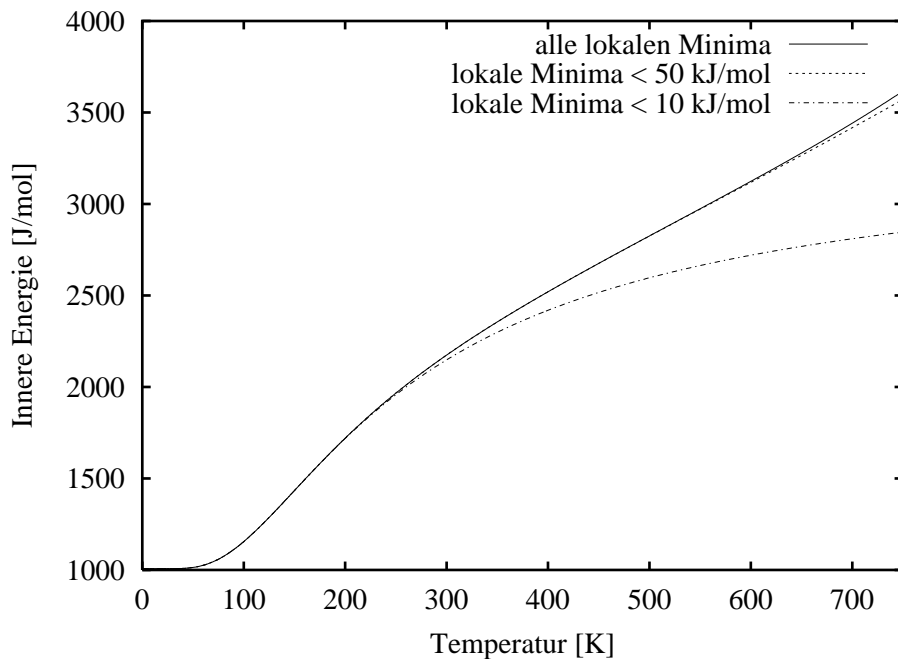


ABBILDUNG 5.4.2. Die Innere Energie U [J/mol] als Funktion der Temperatur, berechnet auf der Grundlage von drei verschiedenen Untermengen der Menge der geclusterten lokalen Minima.

1 und 2 mit dem Auge im dargestellten Temperaturintervall nicht unterscheidbar, während die Kurve für den Fall 3, die nur ausgehend von den 3 Adsorptionsplätzen berechnet wurde, ab ca. 400 K flacher als die anderen beiden verläuft. Dies ist physikalisch plausibel, da bei höheren Temperaturen zunehmend energetisch höher gelegene lokale Minima populierte werden. Sind diese aber künstlich eliminiert wie im hier betrachteten Fall 3, flacht die entsprechende Kurve schneller ab, als die anderen, die diese höhenergetischen lokalen Minima noch berücksichtigen (vgl. auch Abschn. 5.2). Dementsprechend ist klar, daß auch die Kurve für Fall 2 flacher verläuft als die Originalkurve, vorausgesetzt, die Temperaturen sind hoch genug.

Die Temperaturabhängigkeit der Inneren Energie U ist in Abb. 5.4.2 für das Temperaturintervall von 0 bis 750 K gezeichnet. Bei 1 K beginnt die Kurve bei 1007 J/mol, verläuft annähernd konstant bis ungefähr 18 K und steigt dann ebenfalls streng monoton an. Für die Innere Energie ist die Unterscheidung der drei Untermengen von zugrundegelegten lokalen Minima

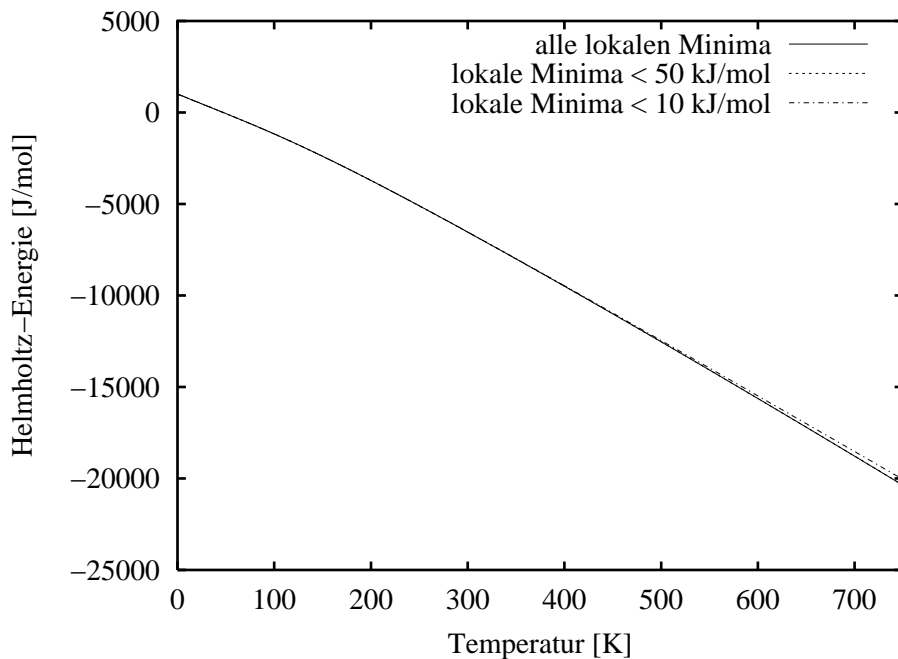


ABBILDUNG 5.4.3. Die Helmholtz-Energie A [J/mol] als Funktion der Temperatur, berechnet auf der Grundlage von drei verschiedenen Untermengen der Menge der geclusterten lokalen Minima.

deutlicher: ab ca. 250 K verläuft die Kurve für lokale Minima mit Energien kleiner als 10 kJ/mol flacher als die anderen beiden, und ab ca. 600 K verläuft auch die Kurve des Fall 2 flacher als die Originalkurve.

Einen gänzlich anderen Verlauf zeigt demgegenüber die Helmholtz-Energie A als Funktion der Temperatur (Abb. 5.4.3). Die Kurve beginnt bei 1 K bei knapp 1000 J/mol und fällt für höhere Temperaturen schnell streng monoton ab: Bei 750 K beträgt $A \approx -20$ kJ/mol, während die Innere Energie, U , im gleichen Temperaturintervall nur um ungefähr 2,6 kJ/mol (also 3,6 kJ/mol bei 750 K) zunimmt. Bei ungefähr 50 K hat die Kurve eine Nullstelle. Ab ca. 500 K verläuft die Kurve für den Fall 3, Berücksichtigung nur der Adsorptionsplätze, flacher als die anderen beiden Kurven, die im dargestellten Temperaturintervall nicht voneinander zu unterscheiden sind.

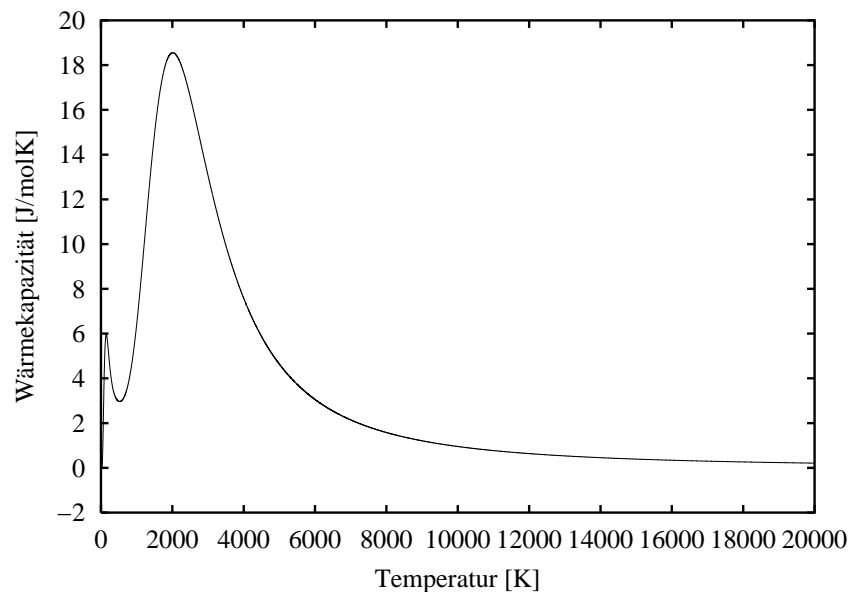


ABBILDUNG 5.4.4. Die Wärmekapazität C_V in Abhängigkeit von der Temperatur (C_V -Berechnung auf der Grundlage aller geclusterten lokalen Minima). Für große Temperaturen geht die Funktion gegen null.

Um einen Eindruck von dem Verlauf der Größe C_V zu geben, speziell dem Verhalten für sehr große Temperaturen, ist in Abb. 5.4.4 C_V auch für Temperaturen, die weit über dem Schmelzpunkt des Zeoliths NaY liegen, aufgetragen. Für diese C_V -Kurve wurden alle geclusterten lokalen Minima benutzt (oberer Fall 1). Diese Abbildung wird gezeigt, um zu demonstrieren, daß, wie theoretisch gefordert, das hier berechnete C_V als Funktion der Temperatur für große Temperaturen gegen null geht. Der für das vorliegende System physikalisch interessantere Temperaturbereich von 1 bis 750 K ist in Abb. 5.4.5 dargestellt. Wie sich zeigt, ist die Größe und die Lage des Maximums bei 150 K in allen drei Fällen identisch. Das bedeutet, daß die ausgewählten Adsorptionsplätze ausreichen, um die essentiellen Details der PES des Systems abzubilden. Das Maximum bei 150 K bedeutet formal, daß das System bei dieser Temperatur einen Phasenübergang hat. Die Temperatur bei der dieser Phasenübergang stattfindet, ist besonders im Vergleich zu den Ergebnissen früherer Arbeiten interessant (vgl. Kap. 1). Bräuchle *et al.* berichteten davon [6], daß sie durch Tieftemperatur-Fluoreszenzspektroskopie im Temperaturbereich zwischen 30 K und 175 K zwei verschiedene „Formen“ von Thionin in dehydriertem Zeolith NaY

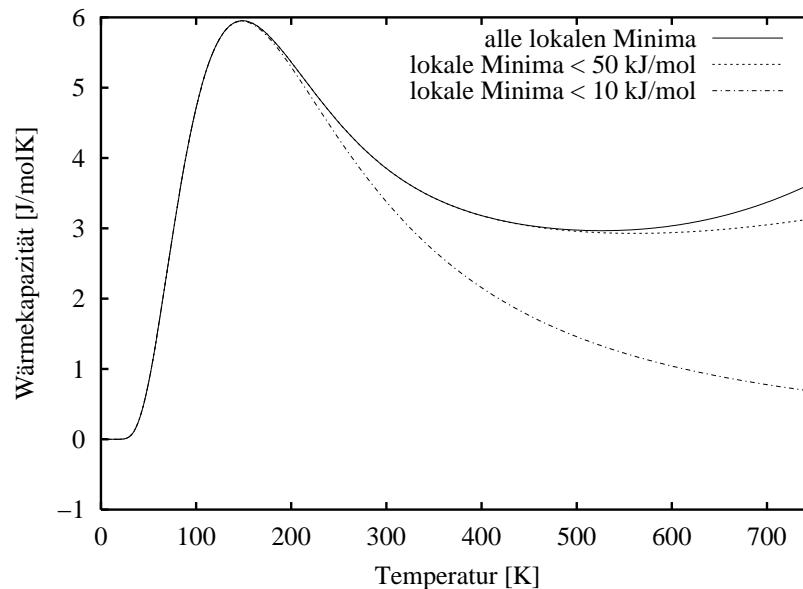


ABBILDUNG 5.4.5. Die Wärmekapazität C_V (in J/molK) als Funktion der Temperatur, berechnet auf der Grundlage von drei verschiedenen Untermengen der Menge der geclusterten lokalen Minima.

unterscheiden konnten. Diese Formen konnten reversibel ineinander überführt werden und wurden als zwei verschiedene Anordnungen des Thionins im Superkäfig interpretiert, mit einem abgeschätzten Energieunterschied von 2 kJ/mol. Der im Rahmen der vorliegenden Arbeit gefundene Phasenübergang bei 150 K bietet einen Anhaltspunkt dafür, daß in dem von Bräuchle *et al.* untersuchten Temperaturbereich eine grundlegende Änderung im System Thionin/NaY stattfindet, jedoch kann dieses Ergebnis nicht direkt mit den spektroskopisch erhaltenen Einsichten verglichen werden. Da die Adsorptionsplätze ausreichen, um im Rahmen der RIS-Näherung die beschriebenen thermodynamischen Funktionen in diesem Temperaturbereich wiederzugeben, kann vermutet werden, daß der von Bräuchle *et al.* beobachtete Effekt ausgehend von den in dieser Arbeit identifizierten und beschriebenen Adsorptionsplätzen erklärt werden kann.

KAPITEL 6

Zusammenfassung und Ausblick

Es war das Ziel dieser Arbeit, theoretische Methoden zu entwickeln, mit denen die präzise Lokalisierung der Adsorptionsplätze des Wirt/Gast-Systems Thionin in Zeolith NaY möglich wird und die darüber hinaus Einblicke in Energetik und Thermodynamik des Systems zulassen. Die Entwicklung einer neuartigen theoretischen Herangehensweise an die Charakterisierung des Systems Thionin in Zeolith NaY war erforderlich, weil dieses System Besonderheiten wie ein elektrisch geladenes, aromatisches, großes Gastmolekül Thionin in einem stark polarisierbaren, mit vergleichsweise kleinen Poren ausgestatteten Wirt Zeolith NaY aufweist. Dementsprechend ist für die Lokalisierung von Adsorptionsplätzen die Berücksichtigung der Polarisierbarkeit des Thioninmoleküls eminent wichtig.

In dieser Arbeit finden sich drei Schwerpunkte. Der erste Schwerpunkt liegt in der Entwicklung einer Methodik, die die zuverlässige und effiziente Bestimmung von Adsorptionsplätzen unter impliziter Berücksichtigung von Polarisierbarkeit ermöglicht. Das entwickelte Verfahren, das als *Algorithmus zur Generierung und Optimierung lokaler Minima in Wirt/Gast-Systemen*, kurz AGOLM bezeichnet wurde, ist leicht zu automatisieren und auf andere Wirt/Gast-Systeme zu übertragen. Der zweite Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der Charakterisierung und dem Vergleich der durch Anwendung des AGOLM generierten lokalen Minima. Auf diese Weise wurde die Frage quantifiziert, wie groß der Einfluß der Polarisierbarkeit des Gastmoleküls Thionin auf die Energetik und Struktur des Wirt/Gast-Systems ist. Der dritte und letzte Schwerpunkt liegt in der Kategorisierung der lokalen Minima und der Beschreibung der sich daraus ergebenden Adsorptionsplätze sowie der Berechnung thermodynamischer Funktionen.

Das entwickelte Verfahren AGOLM besteht aus zwei Teilen: Zunächst wird mit einem auf den Vakuumpartialladungen des Gastmoleküls beruhendem Kraftfeld eine Hochtemperaturtrajektorie des Wirt/Gast-Systems simuliert,

in deren Verlauf periodisch die Orts- und Geschwindigkeitskoordinaten aller Atome festgehalten werden. Ausgehend von diesem Satz an Strukturen findet der zweite Teil des Verfahrens Anwendung, der in einer iterativen Kraftfeldenergieminimierung und quantenchemischer Partialladungsanpassung des Gastmoleküls an die Wirtumgebung und damit Kraftfeldverfeinerung besteht. Das Verfahren bricht ab bei Erreichen von struktureller und energetischer Konvergenz. Das Ergebnis ist ein Satz von an die *ab-initio*-Potentialfläche angepaßten, lokalen Minima entsprechenden Strukturen. Aus den erhaltenen lokalen Minima kann durch agglomeratives Clustering und Berechnung der Boltzmannfaktoren die Information gewonnen werden, welche der generierten lokalen Minima tatsächlich Adsorptionsplätzen entsprechen.

Für die Konstruktion des Modellsystems wurde ein in der Arbeitsgruppe bestehendes Zeolith-Kraftfeld zugrundegelegt, daß Simulationen mit einem flexiblen NaY-Wirtsgitters erlaubt und damit lokale Auslenkungen des Gitters um das Thioninmolekül herum ermöglicht. Das Thioninmolekül selbst wurde während aller Simulationen starr gehalten, nachdem eine quantenchemische Geometrieoptimierung auf dem, gemessen an der Größe des Moleküls, hohen Niveau B3LYP/6-31+G* durchgeführt wurde. Diese Annahme eines starren Thionins ist für das dreikernige *aromatische* Molekül zumindest für den elektronischen Grundzustand plausibel. Zur Wahrung der Elektroneutralität des Systems war es erforderlich, ein Chlorid-Gegenion, dessen Ladung konstant gehalten wurde, in die Simulationen aufzunehmen. Nach Berechnung der Vakuumpartialladungen des Thionins wurde ein kombiniertes Thionin-/NaY-Kraftfeld generiert, mit dem die MD-Hochtemperatursimulation bei 1000 K für 5 ns stattfand. Alle 6250 fs wurden Schnappschüsse der Simulationszelle festgehalten, so daß insgesamt 800 Ausgangsstrukturen in den zweiten Teil des AGOLM, der iterativen Kraftfeldverfeinerung an den Stellen lokaler Minima, eingingen.

Anhand dieses Datensatzes, der für jeden Iterationsschritt die entsprechende Struktur, Energie, und Ladungen für jede der 800 Ausgangsstrukturen umfaßt, wurde zunächst gezeigt, daß die erhaltenen Strukturfolgen, also Folgen von aus der Ausgangsstruktur folgenden Strukturen durch Anwendung des AGOLM, tatsächlich konvergiert sind. Zu diesem Zweck wurde ein automatisierbares Verfahren entwickelt, daß für jede Strukturfolge einen

Konvergenzquotienten berechnet, der quantitative Aussagen über die Konvergenzgüte zuläßt. Als wichtiges Ergebnis folgt, daß innerhalb von drei bis vier AGOLM-Iterationen strukturelle und energetische Konvergenz auftritt. Der AGOLM ist dementsprechend schnell und effizient einsetzbar.

Die Partialladungsanpassung während des AGOLM erfolgte hintereinander mit den zwei Basissätzen 3-21G** und 6-31G*, wodurch drei Phasen des AGOLM unterscheidbar sind. Die erste Phase (A) ist diejenige, in der die Ausgangsstrukturen noch mit dem auf den Vakuumpartialladungen beruhendem Kraftfeld energieminiert werden. Die zweite Phase (B) ist demgegenüber die Phase der AGOLM-Iterationen unter Benutzung des Basissatzes 3-21G** für die Partialladungsberechnung, während die dritte Phase (C) diejenige ist, in deren Partialladungsberechnungsschritt der Basissatz 6-31G* benutzt wurde. Die physikalischen Größen für eine AGOLM-Phase einer Strukturfolge wurden über den durch die Konvergenzanalyse als konstant erkannten Teil der Strukturfolge in dieser Phase gemittelt. Ein umfangreicher Teil dieser Arbeit widmete sich dem Vergleich und der Analyse dieser Daten um den Einfluß der Polarisierbarkeit des Thioninmoleküls, die durch AGOLM implizit berücksichtigt wird, herauszuarbeiten. Generell finden die Hauptänderungen der strukturellen und energetischen Koordinaten beim Übergang von AGOLM-Phase A nach Phase B statt, während der Übergang zu Phase C nur geringfügige Korrekturen mit sich bringt. Im einzelnen zeigt sich, daß besonders die MD-Gesamtenergie mit Änderungen von -110 kJ/mol bis +15 kJ/mol drastisch durch die Partialladungsanpassung beeinflusst wird. Der Übergang von Phase B nach C bewirkt demgegenüber eine geringe Energieerhöhung von bis zu 20 kJ/mol. Eine genaue Aufschlüsselung der Gesamtenergie in ihre Wechselwirkungskomponenten ergibt, daß besonders die Thioninmolekül-Chlorid-Wechselwirkungsenergie deutlich absinkt, was in der unmittelbaren und durch die Ladungsanpassung sogar kleiner werdenden Nähe des Chloridions zum Thionin begründet ist. Das Chloridion sorgt für eine deutliche Polarisierung der benachbarten Aminogruppe N₁₇, H₂₁, H₂₂. Partialladungsänderungen der Thioninatome von $\pm 0,1$ Elementarladung sind häufig zu beobachten. Am polarisierbarsten erweist sich das Schwefelatom, bei dem sogar Änderungen von $\pm 0,15$ Elementarladungen auftreten.

Diese Partialladungsänderungen bedingen Änderungen in den strukturellen Koordinaten des Thionins im Superkäfig. Das eigens für diesen Zweck definierte Koordinatensystem erlaubt die genaue Beobachtung der Änderungen der Lage des Thioninmittelpunktes, als auch, durch die Definition von Eulerwinkeln die Beschreibung der Thioninorientierung. Üblicherweise treten bei Übergang zu AGOLM-Phase B Änderungen von $\pm 0,2 \text{ \AA}$, bzw. Winkeländerungen von $\pm 5 - 10^\circ$ auf. Der Übergang zu Phase C bewirkt eine geringe Korrektur um $\pm 0,05 \text{ \AA}$, bzw. $\pm 2 - 5^\circ$.

Die Ergebnisse der Partialladungsanpassungen mit zwei verschiedenen Basissätzen sind sehr ähnlich und zeigen den gleichen Trend. Die durch den Basissatz 6-31G* erhaltenen Thioninpartialladungen zeigen häufig für jedes Atom einen betragsmäßig größeren Wert. Dies ist auf die größere Anzahl von Basisfunktionen und damit größere Verteilungsmöglichkeit der Elektronendichte zurückzuführen. Aus diesem Grund können sich die mit 6-31G* angepaßten Ladungen besser auf die lokale Umgebung einstellen. Die weitere Auswertung fand deshalb nur mit den Ergebnissen der Phase C statt.

Das agglomerative Clustering, das eingesetzt wurde um Ähnlichkeiten der 800 optimierten, lokalen Minima entsprechenden Strukturen festzustellen, ergab die Bildung von 93 Clustern mit einer Clustergröße von 1 bis 56 Strukturen. Damit existieren insgesamt nur 93 durch die Position des Thionins voneinander unterscheidbare lokale Minima mit einem Entartungsfaktor, der der Clustergröße entspricht.

Die Berechnung der Temperaturabhängigkeit der Boltzmannfaktoren der gebildeten Cluster ergab, daß bei Temperaturen bis zu 750 K nur die energetisch tiefstliegenden drei lokalen Minima wesentlich populierte sind. Diese sind die gesuchten Adsorptionsplätze, die nach Mittelung über die entsprechenden Cluster MD-Gesamtenergien von 1,0 kJ/mol, 3,5 kJ/mol und 5,4 kJ/mol aufweisen. Sie wurden vollständig strukturell charakterisiert, wobei sich zeigte, daß während des AGOLM das Thionin identische, zueinander spiegelbildliche Positionen der Adsorptionsplätze im Superkäfig einnahm.

Durch Anwendung der *Rotational-Isomeric-State*-Näherung aus der Polymerphysik ließ sich für das vorliegende System die Zustandssumme in Abhängigkeit von der Temperatur, und damit alle anderen thermodynamischen

Größen ausrechnen. In dieser Arbeit wurden die Temperaturabhängigkeit der Zustandssumme Q , der Inneren Energie U , der Helmholtz-Energie A und der Wärmekapazität bei konstantem Volumen, C_V , betrachtet. Letztere zeigt bei ungefähr 150 K ein Maximum, was formal einem Phasenübergang des Systems entspricht. Dieses Maximum bleibt erhalten, wenn nicht alle 93 geclusterten lokalen Minima in die Berechnung eingehen, sondern nur die gefundenen Adsorptionsplätze. Dieser Befund spricht dafür, daß durch die hier beschriebenen Adsorptionsplätze das System vor allem im experimentell relevanten Temperaturbereich hinreichend gut charakterisiert ist. Bräuchle *et al.* [6] konnten spektroskopisch zwei Grundzustandsanordnungen des Thionins in NaY bei tiefen Temperaturen feststellen, deren Energiedifferenz zu 2 kJ/mol abgeschätzt wurde, und die sowohl thermisch als auch spektroskopisch reversibel ineinander überführbar waren. Die Energiedifferenz zwischen den in dieser Arbeit gefundenen energetisch niedrigsten Adsorptionsplätzen beträgt 2,5 kJ/mol. Darüber hinaus weist die hier berechnete Wärmekapazität C_V in dem experimentell relevanten Temperaturbereich von 30 K bis 175 K [6] auf einen „Phasenübergang“ hin.

Die in dieser Arbeit präzise charakterisierten Adsorptionsplätze des Thionins in Zeolith NaY bilden den Ausgangspunkt für die weitere Untersuchung der eingangs erwähnten experimentellen Befunde [6–8]. So sind als nächstes quantenchemische Rechnungen zur elektronischen Anregung des Thionins an den Adsorptionsplätzen im Wirtsgitter denkbar. Dadurch würden Einblicke in das mikroskopische Geschehen bei Lochbrennversuchen möglich, bzw. in Verbindung mit koadsorbierten Gastmolekülen könnten Anhaltspunkte für die Klärung von Reaktionsmechanismen zur selektiven Oxidierung von Alkenen erhalten werden [14]. Eine andere wichtige Fragestellung, für die in dieser Arbeit der Grundstein gelegt wurde, ginge der Untersuchung der Thionindynamik beim Wechsel zwischen den Adsorptionsplätzen nach.

Literaturverzeichnis

- [1] C. O. Okafor. *Dyes Pigm.* **7**, 249 (1986).
- [2] R. R. E. Gupta. *Phenothiazines and 1,4-Benzothiazines Chemical and Biomedical Aspects*. Elsevier (1988).
- [3] R. M. Barrer. *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*. Academic Press, London (1978).
- [4] C. R. A. Catlow. *Modelling of Structure and Reactivity in Zeolites*. Academic Press, London (1992).
- [5] W. Hölderich, M. Hesse und F. Nümann. *Angew. Chem.* **100**, 232 (1988).
- [6] M. Ehrl, H. W. Kindervater, F. W. Deeg, C. Bräuchle und R. Hoppe. *J. Phys. Chem.* **98**, 11756 (1994).
- [7] F. W. Deeg, M. Ehrl und C. Bräuchle. In *Low temperature mobility of thionin in a faujasite cage* (J. M. Drake *et al.*, eds.), 277–282 (1995).
- [8] X. Li und V. Ramamurthy. *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 10666 (1996).
- [9] R. Haberlandt, S. Fritzsche, G. Peinel und K. Heinzinger. *Molekulardynamik*. Vieweg, Braunschweig (1995).
- [10] M. P. Allen und D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press, Oxford (1987).
- [11] G. Schrimpf, B. Tavitian und D. Espinat. *J. Phys. Chem.* **99**, 10932 (1995).
- [12] G. Schrimpf und J. Brickmann. *J. Comput.-Aided Mater. Des.* **2**, 49 (1995).
- [13] G. Calzaferri und N. Gfeller. *J. Phys. Chem.* **96** (1992).
- [14] V. Ramamurthy, D. R. Sanderson und D. F. Eaton. *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 10438 (1993).
- [15] D. Marx. *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **47**, 187 (1999).
- [16] P. Hohenberg und W. Kohn. *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [17] W. Kohn und L. J. Sham. *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [18] R. G. Parr und W. Yang. *Density-functional theory of atoms and molecules*. Oxford University Press, Oxford (1989).
- [19] W. Kohn, A. D. Becke und R. G. Parr. *J. Phys. Chem.* **100**, 12974 (1996).
- [20] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. A. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez und J. A. Pople. *Gaussian 94 Revision D.4*. Gaussian Inc., Pittsburgh PA (1995).

- [21] A. D. Becke. *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [22] C. Lee, W. Yang und R. G. Parr. *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [23] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll und H. Preuss. *Chem. Phys. Lett.* **157**, 200 (1989).
- [24] C. C. J. Roothaan. *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951).
- [25] J. S. Binkley, J. A. Pople und W. J. Hehre. *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 939 (1980).
- [26] M. S. Gordon, J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Pietro und W. J. Hehre. *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 2797 (1982).
- [27] W. J. Pietro, M. M. Francl, W. J. Hehre, D. J. Defrees, J. A. Pople und J. S. Binkley. *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 5039 (1982).
- [28] K. D. Dobbs und W. J. Hehre. *J. Comp. Chem.* **7**, 359 (1986).
- [29] K. D. Dobbs und W. J. Hehre. *J. Comp. Chem.* **8**, 861 (1987).
- [30] K. D. Dobbs und W. J. Hehre. *J. Comp. Chem.* **8**, 880 (1987).
- [31] R. Ditchfield, W. J. Hehre und J. A. Pople. *J. Chem. Phys.* **54**, 724 (1971).
- [32] W. J. Hehre, R. Ditchfield und J. A. Pople. *J. Chem. Phys.* **56**, 2257 (1972).
- [33] P. C. Hariharan und J. A. Pople. *Mol. Phys.* **27**, 209 (1974).
- [34] M. S. Gordon. *Chem. Phys. Lett.* **76**, 163 (1980).
- [35] P. C. Hariharan und J. A. Pople. *Theo. Chim. Acta.* **28**, 213 (1973).
- [36] C. M. Breneman und K. B. Wiberg. *J. Comp. Chem.* **11**, 361 (1990).
- [37] G. G. Hall und C. M. Smith. *Int. J. Quant. Chem.* **15**, 881 (1984).
- [38] C. M. Smith und G. G. Hall. *Theo. Chim. Acta* **69**, 63 (1986).
- [39] L. Verlet. *Phys. Rev.* **159**, 68 (1967).
- [40] S. M. Kast, K. Nicklas und J. Brickmann. *J. Chem. Phys.* **100**, 556 (1994).
- [41] S. M. Kast und J. Brickmann. *J. Chem. Phys.* **104**, 3732 (1996).
- [42] S. M. Kast. *in Vorbereitung*.
- [43] D. Henderson. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **25**, 461 (1974).
- [44] H. Dufner, M. Schlenkrich, S. M. Kast und J. Brickmann. *J. Comp. Chem.* **18**, 660 (1997).
- [45] G. Schrimpf, M. Schlenkrich und J. Brickmann. *J. Phys. Chem.* **96**, 7404 (1992).
- [46] P. J. Flory. *Macromolecules* **7**, 381 (1974).
- [47] T. Mosell, G. Schrimpf, C. Hahn und J. Brickmann. *J. Phys. Chem.* **100**, 4571 (1996).
- [48] T. Mosell, G. Schrimpf und J. Brickmann. *J. Phys. Chem.* **100**, 4582 (1996).
- [49] W. Loewenstein. *Am. Miner.* **39**, 92 (1954).
- [50] A. N. Fitch, H. Jobic und A. Renouprez. *J. Phys. Chem.* **90**, 1311 (1986).
- [51] C. Parkany und C. Boniface. *Spectrochimica Acta* **49A**, 1715 (1993).
- [52] W. L. Jorgensen und T. B. Nguyen. *J. Comp. Chem.* **14**, 195 (1993).
- [53] W. L. Jorgensen, E. R. Laird, T. B. Nguyen und J. Tirado-Rives. *J. Comp. Chem.* **14**, 206 (1993).
- [54] R. W. Dixon und P. A. Kollman. *J. Comp. Chem.* **18**, 1632 (1997).
- [55] G. Ciccotti, M. Ferrario und J.-P. Ryckaert. *Mol. Phys.* **47**, 1253 (1982).
- [56] J.-P. Ryckaert. *Mol. Phys.* **55**, 556 (1985).
- [57] R. Hoppe, G. Schulz-Ekloff, D. Wöhrle, C. Kirschhock, H. Fuess, L. Uytterhoeven und R. Schoonheydt. *Adv. Mater.* **7**, 61 (1995).

- [58] J. K. Buckner und W. L. Jorgensen. *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 2507 (1989).
- [59] M. R. Hoare. *Adv. Chem. Phys.* **40**, 49 (1979).
- [60] G. Frantz, H. Dufner und P. C. Schmidt. *Z. Naturforscher* **49a**, 116 (1994).
- [61] R. Ferro und J. Herrmans. *Acta Crystallogr. A* **33**, 345 (1977).
- [62] H. G. Zachmann. *Mathematik für Chemiker*. Verlag Chemie, Weinheim, 1. Nachdruck der 4. Auflage (1984).
- [63] Tripos Inc. *Ligand-Based Design* (2000).
- [64] U. Schmitt Diplomarbeit, Technische Hochschule Darmstadt (1993).

ANHANG A

Geometrieoptimierung der Thioninstruktur

In Tab. 1 sind die kartesischen Koordinaten der geometrieoptimierten Struktur des Thioninkations angegeben. Wie in Abschn. 3.1.2 beschrieben, erfolgte die Optimierung mit B3LYP/6-31+G*.

Atom	x [Å]	y [Å]	z [Å]
S ₁	0.000	0.000	0.000
C ₂	0.000	0.000	1.747
C ₃	1.700	0.000	-0.402
C ₄	1.240	0.000	2.485
C ₅	2.703	0.000	0.636
C ₆	-1.220	0.000	2.404
C ₇	2.059	0.000	-1.740
N ₈	2.463	0.000	1.949
C ₉	-1.269	0.000	3.816
C ₁₀	1.154	0.000	3.916
C ₁₁	3.422	0.000	-2.113
C ₁₂	4.076	0.000	0.223
H ₁₃	-2.149	0.000	1.838
H ₁₄	1.294	0.000	-2.513
C ₁₅	-0.047	0.000	4.563
C ₁₆	4.430	0.000	-1.095
N ₁₇	-2.452	0.000	4.466
N ₁₈	3.782	0.000	-3.413
H ₁₉	2.091	0.000	4.464
H ₂₀	4.825	0.000	1.009
H ₂₁	-3.333	0.000	3.970
H ₂₂	-2.498	0.000	5.476
H ₂₃	3.097	0.000	-4.157

Atom	x [Å]	y [Å]	z [Å]
H ₂₄	4.755	0.000	-3.690
H ₂₅	-0.089	0.000	5.649
H ₂₆	5.477	0.000	-1.385
Bq ₂₇	1.351	0.000	1.069
Bq ₂₈	3.065	0.000	-0.748
Bq ₂₉	-0.024	0.000	3.155

Tabelle 1: Kartesische Koordinaten der optimierten Thioninstruktur.

ANHANG B

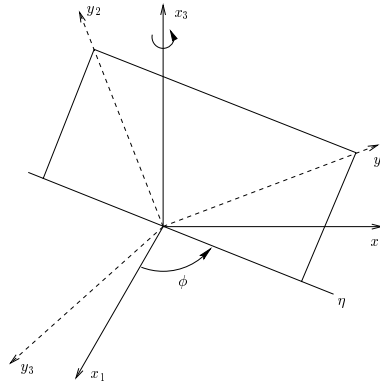
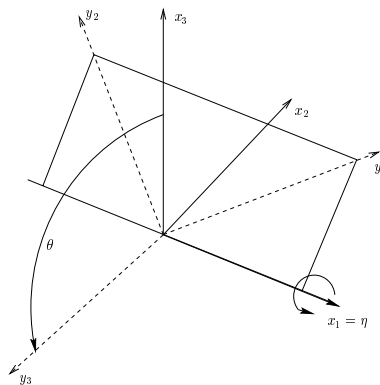
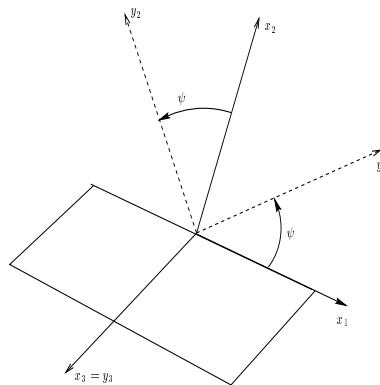
Berechnung der Eulerwinkel

In Abb. 3.4.1 wurde dargestellt, wie die Lage des Thionins im Superkäfig anhand der Position des Thioninmittelpunktes definiert wird. Um die Orientierung des Thioninmoleküls anzugeben, werden in dieser Arbeit Eulerwinkel benutzt, deren Berechnung im folgenden beschrieben ist [62].

Die Drehung eines Koordinatensystems mit festem Ursprung wird durch eine affine Transformation in Form einer orthogonalen Transformationsmatrix wiedergegeben. Für ein Koordinatensystem mit den Achsen x_1, x_2, x_3 und dem daraus durch Drehung hervorgehenden System mit den Achsen y_1, y_2, y_3 kann die Transformationsmatrix durch die Richtungskosinusse zwischen den beiden System ausgedrückt werden. Für die Achse y_1 werden also die Richtungskosinusse $\cos \alpha_{11}, \cos \alpha_{12}, \cos \alpha_{13}$ angegeben, die die räumliche Ausrichtung der Achse y_1 im Verhältnis zu x_1, x_2, x_3 beschreiben, usw.. Die dadurch gebildete Transformationsmatrix lautet:

$$S = \begin{pmatrix} \cos \alpha_{11} & \cos \alpha_{21} & \cos \alpha_{31} \\ \cos \alpha_{12} & \cos \alpha_{22} & \cos \alpha_{32} \\ \cos \alpha_{13} & \cos \alpha_{23} & \cos \alpha_{33} \end{pmatrix} \quad (\text{B.0.1})$$

Da zwischen den einzelnen Elementen dieser orthogonalen Matrix insgesamt sechs unabhängige Beziehungen bestehen, sind nur drei Größen frei wählbar. Deshalb kann die Matrix in Gl. B.0.1 auch auf eine Weise geschrieben werden, in der sie nur drei Variable enthält. Ein Beispiel für drei derartige Variablen stellen die sogenannten *Eulerschen Winkel* ϕ, θ und ψ dar. Um das System x_1, x_2, x_3 in das System y_1, y_2, y_3 zu überführen, dreht man zunächst das erstgenannte System um die x_3 -Achse, bis x_1 mit der Schnittlinie η der y_1, y_2 -Ebene und der x_1, x_2 -Ebene zusammenfällt (s. Abb. B.0.1). Den dadurch entstehenden Drehwinkel nennt man ϕ . Anschließend dreht man das System um η , bis x_3 mit y_3 zusammenfällt (s. Abb. B.0.2). Den entsprechenden Drehwinkel nennt man θ . Schließlich dreht man das System um die neue x_3 - bzw. y_3 -Achse, bis x_1 mit y_1 und dadurch auch x_2 mit y_2 zusammenfällt (s. Abb. B.0.3).

ABBILDUNG B.0.1. Definition des Eulerschen Winkels ϕ .ABBILDUNG B.0.2. Definition des Eulerschen Winkels θ .ABBILDUNG B.0.3. Definition des Eulerschen Winkels ψ .

Den dabei auftretenden Winkel nennt man ψ . Jede dieser drei Drehungen läßt jeweils eine Koordinatenachse konstant und verändert nur die zwei übrigen, wie bei einer Drehung in der Ebene. Die Transformationsmatrizen

für die einzelnen Drehungen lauten:

$$S_\phi = \begin{pmatrix} \cos \phi & \sin \phi & 0 \\ -\sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{B.0.2})$$

$$S_\theta = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta & \sin \theta \\ 0 & -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (\text{B.0.3})$$

$$S_\psi = \begin{pmatrix} \cos \psi & \sin \psi & 0 \\ -\sin \psi & \cos \psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{B.0.4})$$

Die gesamte Drehung ist durch das Produkt dieser Matrizen gegeben:

$$S = S_\psi S_\theta S_\phi \quad (\text{B.0.5})$$

$$= \begin{pmatrix} \cos \psi \cos \phi - \sin \psi \sin \phi \cos \theta & \cos \psi \sin \phi + \sin \psi \cos \theta \cos \phi & \sin \psi \sin \theta \\ -\sin \psi \cos \phi - \sin \phi \cos \psi \cos \theta & -\sin \psi \sin \phi + \cos \psi \cos \theta \cos \phi & \cos \psi \sin \theta \\ \sin \theta \sin \phi & -\sin \theta \cos \phi & \cos \theta \end{pmatrix}$$

Die Elemente der auf Richtungskosinussen beruhenden Transformationsmatrix in Gl. B.0.1 müssen gleich den Elementen der Eulerwinkel-Transformationsmatrix in Gl. B.0.5 sein, damit beide Matrizen die gleiche Drehung ergeben. Auf diese Weise sind die Eulerwinkel zugänglich über:

$$\theta = \arccos(\cos \alpha_{33}) \quad (\text{B.0.6})$$

$$\phi = \arctan \left(\frac{\cos \alpha_{13}}{\cos \alpha_{23}} \right) \quad (\text{B.0.7})$$

$$\psi = \arctan \left(\frac{\cos \alpha_{31}}{\cos \alpha_{32}} \right) \quad (\text{B.0.8})$$

Die Winkel ϕ und ψ werden mittels der auf Computersystemen üblichen mathematischen Funktion atan2 berechnet, die anhand des Vorzeichens von Zähler und Nenner des Argumentes entscheidet, in welchem Quadrant das Ergebnis liegen muß. Für $\phi < 0$ oder $\psi < 0$ wird die Periodizität der Winkelfunktionen dahingehend ausgenutzt, daß in diesen Fällen der entsprechende Winkel um 2π phasenverschoben wird, so daß das Ergebnis im Intervall $[0, 2\pi]$ liegt.

Die auf diese Weise berechneten Eulerwinkel geben an, welche Drehung des Thioninkoordinatensystems im Vergleich zum Superkäfingkoordinatensystem vorliegt. Beide Koordinatensysteme sind orthonormierte, rechtshändige Systeme, die wie folgt definiert sind:

Der Ursprung des Thioninkoordinatensystem liegt im Thioninmittelpunkt (in der Folge als TMM bezeichnet). Als Vektor \mathbf{y}_1 wird der Differenzvektor zwischen den Ortsvektoren \mathbf{r}_{S1} und \mathbf{r}_{TMM} definiert. Der Vektor \mathbf{y}_2 ergibt sich mit $\mathbf{r}_{C11TMM} \equiv \mathbf{r}_{C11} - \mathbf{r}_{TMM}$ und $\mathbf{r}_{C16TMM} \equiv \mathbf{r}_{C16} - \mathbf{r}_{TMM}$ als Differenzvektor zwischen $\frac{\mathbf{r}_{C11TMM} + \mathbf{r}_{C16TMM}}{2}$ und \mathbf{r}_{TMM} , d. h. die beiden Atome C_{11} und C_{16} werden zur Definition eines Punktes zwischen ihnen herangezogen. Der Vektor \mathbf{y}_3 wird durch das Kreuzprodukt von \mathbf{y}_1 und \mathbf{y}_2 gebildet. Die erhaltenen Vektoren werden zum Schluß normiert.

Das Superkäfingkoordinatensystem, Laborkoordinatensystem genannt, hat seinen Ursprung im Superkäfingzentrum (in der Folge als SKZ bezeichnet). Wie in Abschn. 3.4 beschrieben, werden die 12-T-Fenster nach geringstem Abstand des Fensterzentrums zum Thioninmittelpunkt geordnet. Mit w_1 wird im folgenden das nächste 12-T-Fenster bezeichnet, mit w_2 das zweitnächste und so weiter. Ein Dreibein wird konstruiert, in dem der Vektor \mathbf{x}_1 der Differenzvektor zwischen \mathbf{r}_{w_1} und \mathbf{r}_{sc} ist, \mathbf{x}_2 der Differenzvektor zwischen \mathbf{r}_{w_2} und \mathbf{r}_{sc} und \mathbf{x}_3 der Differenzvektor zwischen \mathbf{r}_{w_3} und \mathbf{r}_{sc} . Dieses Dreibein wird durch das *Erhard-Schmidtsche Orthogonalisierungsverfahren* [62] orthonormiert. Dabei wurde darauf geachtet, daß \mathbf{x}_3 des auf diese Weise erhaltenen Koordinatensystems entlang der Strecke $\overline{scw_1}$ liegt, und insgesamt ein rechtshändiges Koordinatensystem resultiert. Nötigenfalls wurden, um letzteres zu erreichen, die \mathbf{x}_1 - und \mathbf{x}_2 -Einheitsvektoren vertauscht. Wie in Abb. B.0.1 und Tab. 2 in Anhang D ersichtlich, wird durch diese Vertauschung der Wert des Winkels ϕ nicht beeinträchtigt. Allerdings ergeben sich für die Winkel θ und ψ zusätzliche Periodizitäten (vgl. Kap. 4.2.2 und Kap. 3.4).

In den folgenden Abb. B.0.4 bis B.0.7 werden die wie vorstehend erhaltenen Eulerwinkel mitsamt ihren Koordinatensystemdefinitionen veranschaulicht. Dabei wird ausgehend von einem bei der Durchführung des AGOLM gefundenen lokalen Minimum das Thioninmolekül (Abb. B.0.4) durch drei

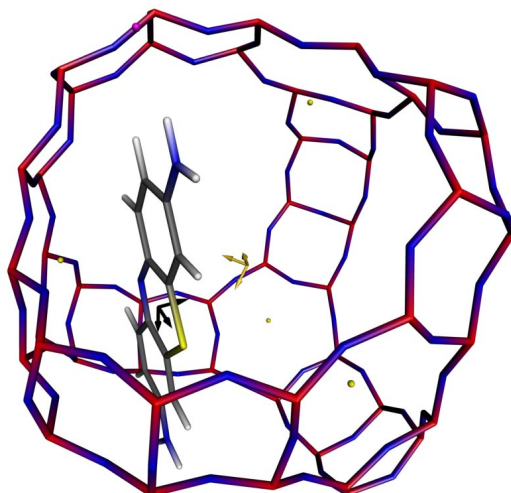


ABBILDUNG B.0.4. Ausgangsstruktur eines lokalen Minimums zur Veranschaulichung der Eulerwinkel. Durch Pfeile im Thioninmittelpunkt und Superkäfigmittelpunkt sind die definierten Koordinatensysteme dargestellt.

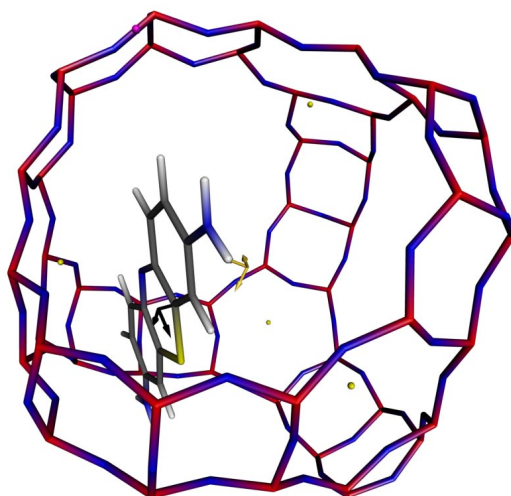


ABBILDUNG B.0.5. Das Thioninmolekül nach Drehung um ϕ um die durch den Normalenvektor des Thionins definierte z-Achse.

Rotationen um die molekülinternen Achsen mit dem jeweiligen Eulerwinkel in eine Lage transformiert, in der das Koordinatensystem des Thionins und des Superkäfigs die gleiche Orientierung haben.

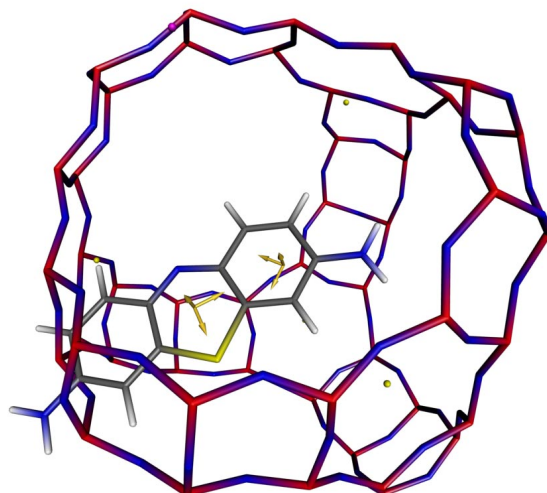


ABBILDUNG B.0.6. Das Thioninmolekül nach Drehung um θ um die in der Molekülebene befindliche x-Achse (durch den Vektor vom Thioninmittelpunkt zum S_1 -Atom dargestellt).

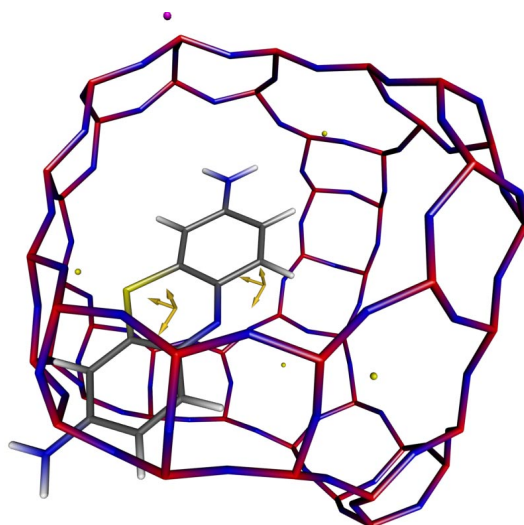


ABBILDUNG B.0.7. Das Thioninmolekül nach Drehung um ψ um den Normalenvektor des Thionins. Durch diese abschließende Drehung ist das Thionin in seine Abschlußorientierung überführt worden. Wie deutlich zu sehen ist, stimmen die Orientierungen der beiden durch Pfeile dargestellten Koordinatensysteme überein.

Es muß betont werden, daß die Rotationen des Thionins in den Abb. B.0.5 bis B.0.7 keiner physikalischen Wirklichkeit entsprechen, sondern nur dazu dienen, die mathematische Definition der Eulerwinkel zu veranschaulichen.

ANHANG C

Partialladungen der Thioninatome

In der folgenden Tabelle sind die durch den Übergang zu den Phasen B und C, also die durch Partialladungsanpassung mit den Basissätzen 3-21G** und 6-31G* erhaltenen Thioninpartialladungen (in Elementarladungen) zusammengefaßt. Dabei bedeuten:

min: Minimal auftretende Partialladung während der entsprechenden AGOLM-Phase

max: Maximal auftretende Partialladung während der entsprechenden AGOLM-Phase

mean: Mittelwert der in der AGOLM-Phase auftretenden Partialladungswerte für ein Thioninatom

rms: Mittlere quadratische Abweichung

Tabelle: 1: Partialladungen der Thioninatome in Elementarladungen. Die Abkürzungen sind im Text vorstehend beschrieben.

	3-21G**				6-31G*			
Atom	min	max	mean	rms	min	max	mean	rms
S ₁	-0.2742	0.2235	0.042	0.0787	-0.3476	0.1941	0.0021	0.0932
C ₂	-0.2906	-0.0166	-0.155	0.0310	-0.2201	0.0796	-0.0932	0.0411
C ₃	-0.2767	-0.0410	-0.141	0.0326	-0.2051	0.0150	-0.0824	0.0343
C ₄	0.1235	0.3217	0.247	0.0268	0.1173	0.3623	0.2794	0.0354
C ₅	0.1543	0.3690	0.238	0.0311	0.0311	0.4093	0.2738	0.0342
C ₆	-0.3995	-0.1867	-0.331	0.0288	-0.3720	-0.1554	-0.3098	0.0296
C ₇	-0.3668	-0.1960	-0.311	0.0251	-0.3454	-0.1661	-0.2868	0.0279
N ₈	-0.6854	-0.4170	-0.473	0.0538	-0.7588	-0.4277	-0.4970	0.0663
C ₉	0.2958	0.4599	0.391	0.0253	0.3506	0.4939	0.4321	0.0231
C ₁₀	-0.3065	-0.0660	-0.161	0.0298	-0.2904	-0.0330	-0.1323	0.0303

	3-21G**				6-31G*			
Atom	min	max	mean	rms	min	max	mean	rms
C ₁₁	0.3130	0.4963	0.390	0.0253	0.3811	0.5574	0.4350	0.0236
C ₁₂	-0.2649	-0.0451	-0.137	0.0355	-0.2260	-0.0197	-0.1071	0.0348
H ₁₃	0.1358	0.3009	0.221	0.0336	0.1076	0.2777	0.2007	0.0356
H ₁₄	0.0927	0.3048	0.234	0.0285	0.0482	0.2855	0.2109	0.0362
C ₁₅	-0.3781	-0.2054	-0.301	0.0316	-0.3369	-0.1665	-0.2692	0.0316
C ₁₆	-0.3720	-0.1556	-0.294	0.0362	-0.3365	-0.1234	-0.2619	0.0379
N ₁₇	-0.8295	-0.6223	-0.719	0.0288	-0.9060	-0.6694	-0.7793	0.0329
N ₁₈	-0.8285	-0.5721	-0.726	0.0355	-0.9040	-0.6112	-0.7881	0.0435
H ₁₉	0.0870	0.1969	0.156	0.0196	0.0514	0.1792	0.1365	0.0212
H ₂₀	0.0864	0.2203	0.160	0.0209	0.0562	0.1983	0.1414	0.0238
H ₂₁	0.3025	0.4963	0.382	0.0558	0.3118	0.5042	0.3947	0.0564
H ₂₂	0.2974	0.5158	0.455	0.0517	0.3072	0.5220	0.4670	0.0530
H ₂₃	0.3131	0.5077	0.382	0.0333	0.3209	0.5162	0.3971	0.0347
H ₂₄	0.2972	0.4874	0.393	0.0274	0.3068	0.5026	0.4052	0.0293
H ₂₅	0.1058	0.2774	0.207	0.0334	0.0787	0.2622	0.1874	0.0349
H ₂₆	0.1355	0.2446	0.187	0.0244	0.1113	0.2259	0.1686	0.0247
Q ₂₇	0.2395	0.3929	0.298	0.0302	0.1795	0.3589	0.2454	0.0354
Q ₂₈	0.1111	0.2374	0.177	0.0218	0.0266	0.1658	0.1072	0.0209
Q ₂₉	0.1058	0.2562	0.190	0.0243	0.0400	0.1725	0.1222	0.0247

ANHANG D

Cluster der Phase C des AGOLM

An dieser Stelle sind die physikalischen Eigenschaften der durch agglomeratives Clustering der lokalen Minima (vgl. Abschn. 3.6) gebildeten Cluster aufgeführt. Wie in Kap. 5.1 ausgeführt, findet das Clustering über die Abstandskoordinaten d_{sc} , d_{w1} , d_{w2} , d_{w1-N17} , d_{w1-N18} , d_{w2-N17} (jeweils in Å) mit einem Schrankenwert $B = 0.8$ statt. In Tab. 1 sind die dadurch entstandenen Cluster nach MD-Gesamtenergie E_{ges} (in kJ/mol) sortiert aufgeführt. Weiterhin werden in Tab. 1 die Clustergröße, also die Anzahl der lokalen Minima mit vergleichbaren Abstandskoordinatenwerten, sowie die Standardabweichung der MD-Gesamtenergie angegeben. In Kap. 5.3 wurde erläutert, daß die gefundenen Cluster in vielen Fällen aus Strukturen gebildet werden, bei denen das Thioninmolekül zueinander spiegelsymmetrische (identische) Positionen im Superkäfig besetzt. Diese Symmetrie führt aufgrund der Definition des Koordinatensystems (vgl. Anhang B) dazu, daß die in Kap. 3.4 definierten Winkelkoordinaten eine zusätzliche Periodizität aufweisen. In Tab. 2 sind die zueinander spiegelbildlichen Thioninpositionen bezüglich der in Kap. 3.4 definierten Winkelkoordinaten durch ein zweites Clustering über die Winkelkoordinaten (mit einem Schrankenwert $B = 5$), daß auf den in Tab. 1 angegebenen Clustern basiert, aufgeschlüsselt.

Tabelle 1: Alle in Phase C des AGOLM gefundenen Cluster.

Nr.	Clustergröße	E_{ges} [kJ/mol]	RMS [kJ/mol]	d_{sc} [Å]	d_{w1} [Å]	d_{w2} [Å]	d_{w1-N17} [Å]	d_{w1-N18} [Å]	d_{w2-N17} [Å]
1	13	1.007	0.906	3.35	3.21	5.76	7.76	4.42	2.59
2	14	3.515	1.493	3.56	4.53	4.84	9.51	2.89	2.25
3	14	5.393	1.027	3.98	4.27	4.91	9.18	3.79	1.14
4	14	15.734	0.472	3.65	3.86	5.04	8.89	3.38	2.44
5	3	21.092	0.166	3.35	3.48	5.40	8.55	2.72	2.49
6	13	35.130	0.707	3.88	4.50	4.73	1.36	7.31	9.58
7	1	36.800	0.000	2.95	4.27	4.53	2.59	6.70	9.30

Nr.	Cluster- größe	E_{ges} [kJ/mol]	RMS [kJ/mol]	d_{sc} [Å]	d_{w1} [Å]	d_{w2} [Å]	d_{w1-N17} [Å]	d_{w1-N18} [Å]	d_{w2-N17} [Å]
8	1	37.941	0.000	2.89	4.87	4.98	9.83	3.22	4.84
9	13	46.020	0.046	3.02	4.50	5.09	4.91	5.11	9.91
10	29	48.085	2.828	2.88	4.92	4.97	9.88	3.25	4.96
11	3	48.555	0.003	3.67	3.12	6.52	7.96	2.69	3.05
12	1	48.640	0.000	3.22	3.60	5.43	2.54	6.95	10.36
13	43	51.724	0.597	3.29	3.22	5.73	7.77	4.41	2.57
14	36	54.447	0.041	3.00	3.54	5.91	8.61	1.95	5.06
15	2	55.051	0.048	3.88	2.29	6.59	7.27	2.60	1.67
16	1	55.256	0.000	3.88	2.29	6.59	3.25	5.03	11.60
17	20	57.373	20.944	3.11	4.72	5.06	2.44	8.11	9.88
18	7	59.011	0.175	2.72	4.22	4.62	2.50	6.82	9.30
19	3	64.215	0.044	2.94	4.99	5.07	2.51	8.32	9.82
20	1	64.301	0.000	3.84	2.33	6.53	7.33	2.56	1.61
21	1	64.398	0.000	3.84	2.33	6.53	3.18	5.07	11.54
22	9	64.475	30.448	3.47	4.16	5.02	8.32	5.49	2.54
23	1	64.916	0.000	3.41	2.75	6.52	7.79	2.16	2.96
24	3	67.818	3.160	3.81	2.36	6.50	7.36	2.53	1.57
25	3	68.903	0.027	2.93	3.89	5.06	2.31	6.31	10.05
26	8	69.566	0.038	3.29	3.48	5.38	8.54	2.75	2.43
27	39	69.581	2.014	3.96	4.40	4.75	9.30	3.89	1.13
28	11	69.652	0.015	2.65	4.31	4.54	2.61	6.89	9.24
29	5	69.952	1.422	2.26	3.70	5.32	8.06	4.91	2.52
30	3	70.507	0.017	3.33	4.79	5.03	9.63	4.37	2.30
31	6	70.554	0.489	3.54	4.62	4.74	9.61	2.93	2.29
32	1	71.582	0.000	3.55	3.48	5.34	8.23	3.06	2.20
33	1	71.797	0.000	2.64	4.04	4.81	2.38	6.74	9.81
34	1	72.139	0.000	3.68	2.23	6.57	7.33	2.29	1.58
35	28	72.299	0.032	3.17	4.70	5.04	2.41	8.10	9.87
36	53	73.094	23.891	3.23	3.58	5.38	2.51	6.87	10.28
37	12	73.760	0.069	3.57	4.55	4.79	9.55	2.90	2.22
38	40	76.004	0.087	3.06	3.52	5.91	8.59	1.91	5.03
39	1	76.761	0.000	3.82	2.43	6.46	7.41	2.59	1.53
40	56	77.237	0.135	2.99	3.55	5.84	8.62	1.95	4.96
41	47	78.182	14.019	3.05	4.53	5.09	4.95	5.11	9.91

Nr.	Cluster- größe	E_{ges} [kJ/mol]	RMS [kJ/mol]	d_{sc} [Å]	d_{w1} [Å]	d_{w2} [Å]	d_{w1-N17} [Å]	d_{w1-N18} [Å]	d_{w2-N17} [Å]
42	1	78.861	0.000	3.66	4.01	4.87	9.02	3.60	2.35
43	1	78.963	0.000	3.66	2.22	6.61	7.32	2.23	1.73
44	1	79.122	0.000	3.59	3.90	5.26	8.21	5.09	2.53
45	19	79.736	10.545	2.83	4.39	4.54	9.47	2.34	2.51
46	1	80.169	0.000	3.28	4.68	4.88	9.52	4.33	5.10
47	1	80.265	0.000	4.18	1.68	7.13	6.70	3.01	3.00
48	1	81.485	0.000	2.86	4.26	4.70	8.45	5.52	2.46
49	10	81.645	0.081	2.86	4.43	4.50	9.51	2.37	2.51
50	11	84.244	0.428	3.46	4.19	5.00	8.34	5.52	2.52
51	14	84.276	0.061	2.92	4.35	4.45	2.55	6.86	9.24
52	7	84.529	4.250	2.80	4.38	5.53	7.22	2.96	2.65
53	27	88.171	0.061	3.10	4.77	5.07	2.47	8.16	9.88
54	1	88.422	0.000	2.99	4.93	5.12	9.69	4.63	2.49
55	10	88.659	0.101	2.75	4.28	4.53	2.62	6.88	9.34
56	2	88.773	2.407	3.01	4.67	5.33	8.86	5.72	1.95
57	15	93.166	0.026	2.57	4.23	4.63	2.74	6.82	9.31
58	17	93.586	0.855	3.89	4.46	4.75	1.38	7.28	9.62
59	7	94.598	0.046	3.00	3.81	5.13	2.30	6.25	10.11
60	2	94.877	0.016	3.33	4.63	4.91	9.48	4.31	5.06
61	4	94.892	0.071	2.65	3.97	4.88	2.43	6.66	9.88
62	29	95.767	0.065	2.94	4.89	4.99	9.85	3.20	4.92
63	1	97.329	0.000	2.87	4.92	4.97	2.53	7.10	7.80
64	10	102.481	0.064	3.90	4.41	4.78	1.41	7.20	9.64
65	4	103.873	27.421	2.82	4.36	5.56	7.19	2.99	2.66
66	2	104.012	0.149	2.78	4.32	5.49	7.24	3.03	2.69
67	2	105.267	0.041	2.58	4.05	4.81	2.52	6.74	9.81
68	2	105.630	0.185	3.78	4.25	4.79	9.21	3.87	1.39
69	1	105.991	0.000	3.31	4.85	4.91	2.30	8.17	9.76
70	2	106.091	0.180	3.41	4.14	4.67	9.08	3.83	2.19
71	1	108.158	0.000	3.25	4.78	4.84	9.63	4.33	5.14
72	2	109.836	0.101	3.02	3.86	5.10	2.27	6.27	10.07
73	2	112.885	0.036	2.70	4.65	5.16	9.73	2.56	5.08
74	2	113.858	13.831	3.02	4.63	5.24	9.67	2.71	5.03
75	5	115.165	0.089	2.32	3.64	5.37	8.02	4.83	2.51

Nr.	Cluster- größe	E_{ges} [kJ/mol]	RMS [kJ/mol]	d_{sc} [Å]	d_{w1} [Å]	d_{w2} [Å]	d_{w1-N17} [Å]	d_{w1-N18} [Å]	d_{w2-N17} [Å]
76	1	116.189	0.000	4.30	2.16	6.83	7.01	3.24	2.73
77	1	116.859	0.000	3.05	4.59	5.27	9.62	2.65	5.01
78	1	119.752	0.000	2.24	4.73	4.99	9.62	4.50	2.65
79	3	121.065	0.040	3.27	3.44	5.56	2.50	6.81	10.52
80	1	121.527	0.000	3.26	3.48	5.51	2.48	6.85	10.48
81	1	121.560	0.000	2.58	4.20	5.55	7.16	3.07	2.71
82	1	122.756	0.000	3.08	4.52	5.32	9.56	2.61	5.01
83	1	124.986	0.000	3.29	3.55	5.47	7.98	4.78	2.58
84	1	126.536	0.000	2.35	4.19	4.78	8.76	4.25	1.79
85	2	128.343	8.067	3.03	4.56	5.27	2.51	6.67	8.07
86	1	133.189	0.000	1.44	4.77	4.78	4.87	7.49	9.35
87	1	134.078	0.000	3.23	3.42	5.58	2.54	6.78	10.55
88	2	136.190	0.018	3.96	4.37	4.75	9.33	3.69	1.37
89	1	137.888	0.000	3.10	4.62	5.31	2.47	6.76	8.05
90	1	138.495	0.000	3.46	3.53	5.55	7.96	4.77	2.57
91	1	138.864	0.000	4.19	1.77	7.06	6.81	2.91	2.86
92	1	142.673	0.000	3.77	4.33	4.76	1.27	7.18	9.67
93	1	152.546	0.000	1.69	4.56	5.28	2.54	7.12	8.74

Tabelle 2: Aufschlüsselung der Winkelkoordinaten der gebildeten Cluster

Nr.	Sub- cluster	Cluster- größe	E_{ges} [kJ/mol]	RMS [kJ/mol]	ω [°]	τ [°]	ϕ [°]	θ [°]	ψ [°]
1	a	6	0.068	0.028	35.8	27.8	43.5	47.7	44.1
1	b	7	1.812	0.066	35.7	-26.6	43.5	132.3	225.9
2	a	7	2.077	0.026	41.0	33.1	331.9	110.9	216.5
2	b	7	4.954	0.028	40.9	-33.1	332.0	69.1	53.5
3	a	7	4.406	0.050	47.0	21.2	20.2	63.6	49.3
3	b	7	6.380	0.087	46.9	-21.2	20.2	116.4	220.6
4	a	5	15.152	0.047	42.6	12.0	354.9	130.5	244.1
4	b	9	16.057	0.180	42.6	-11.6	355.0	49.5	25.8
5	–	3	21.092	0.166	37.1	17.7	340.6	133.9	228.1
6	a	2	33.538	0.025	45.2	-23.7	154.1	63.3	52.5
6	b	11	35.419	0.025	45.1	24.0	154.1	116.7	217.5

Nr.	Sub-cluster	Cluster-größe	E_{ges} [kJ/mol]	RMS [kJ/mol]	ω [°]	τ [°]	ϕ [°]	θ [°]	ψ [°]
7	–	1	36.800	0.000	33.1	-1.5	158.3	37.9	50.8
8	–	1	37.941	0.000	32.3	49.7	340.9	77.4	51.5
9	a	7	45.983	0.019	34.1	-45.1	238.6	126.1	239.1
9	b	6	46.063	0.022	34.2	45.1	238.7	53.9	30.9
10	a	17	47.427	2.999	32.1	-50.3	340.2	101.7	218.8
10	b	12	49.016	2.379	32.1	50.4	340.2	78.3	51.1
11	–	3	48.555	0.003	41.4	-58.7	328.7	83.4	85.9
12	–	1	48.640	0.000	35.4	28.4	137.0	137.1	228.4
13	a	20	51.425	0.029	34.8	-25.6	43.8	132.1	226.3
13	b	23	51.984	0.726	34.7	25.9	43.9	47.9	43.7
14	a	18	54.417	0.028	31.5	-51.8	347.2	126.3	242.8
14	b	18	54.478	0.027	31.5	52.1	347.2	53.7	27.2
15	–	2	55.051	0.048	39.1	22.1	321.5	90.1	195.7
16	–	1	55.256	0.000	39.1	22.0	218.5	89.9	15.7
17	a	12	48.773	0.024	35.1	47.5	134.4	119.9	210.0
17	b	5	48.855	0.028	35.2	-47.4	134.4	60.1	60.0
17	c	3	105.966	0.057	35.3	-48.5	135.5	64.4	62.0
18	a	2	58.867	0.337	29.8	7.0	147.5	134.1	195.5
18	b	5	59.068	0.057	29.9	-6.5	147.9	45.9	73.8
19	a	1	64.165	0.000	32.5	-53.8	134.0	72.5	72.4
19	b	2	64.240	0.012	32.7	53.8	134.0	107.4	197.5
20	–	1	64.301	0.000	38.5	-20.2	321.5	88.9	74.0
21	–	1	64.398	0.000	38.5	-20.2	218.5	91.1	254.0
22	a	4	45.199	39.755	40.1	29.8	52.7	62.4	43.1
22	b	5	79.895	0.012	40.1	-29.5	52.7	117.8	227.0
23	–	1	64.916	0.000	32.9	-53.1	323.1	81.1	96.9
24	a	1	64.169	0.000	38.3	-20.8	321.3	88.3	73.7
24	b	2	69.643	0.005	38.2	20.6	321.4	91.6	196.3
25	–	3	68.903	0.027	32.1	-22.3	199.5	136.9	219.5
26	a	4	69.556	0.031	36.1	16.3	339.8	133.9	227.0
26	b	4	69.577	0.046	36.2	-16.2	339.9	46.0	42.9
27	a	20	69.462	2.237	46.4	-19.5	20.1	116.6	218.6
27	b	19	69.707	1.802	46.4	19.5	20.1	63.4	51.4
28	a	8	69.650	0.016	29.1	-4.7	147.0	44.7	73.2

Nr.	Sub-cluster	Cluster-größe	E_{ges} [kJ/mol]	RMS [kJ/mol]	ω [°]	τ [°]	ϕ [°]	θ [°]	ψ [°]
28	b	3	69.657	0.011	29.0	5.0	147.0	135.3	196.8
29	a	1	69.228	0.000	19.4	-1.1	55.3	98.1	290.3
29	b	4	70.133	1.575	19.5	1.2	55.2	81.4	340.1
30	a	2	70.503	0.023	37.7	-46.5	19.2	107.5	241.8
30	b	1	70.514	0.000	37.6	46.4	19.2	72.5	28.2
31	a	3	70.108	0.017	40.5	-32.5	332.3	68.5	52.6
31	b	3	71.000	0.006	40.5	32.6	332.4	111.6	217.5
32	–	1	71.582	0.000	40.6	-4.3	332.6	87.8	29.9
33	–	1	71.797	0.000	28.2	-5.5	191.3	142.2	215.3
34	–	1	72.139	0.000	31.6	-0.0	319.1	90.0	90.0
35	a	11	72.276	0.025	35.8	46.3	135.2	120.8	212.0
35	b	17	72.313	0.027	35.9	-46.3	135.2	59.2	58.0
36	a	27	71.379	24.871	35.7	23.7	140.3	141.3	233.7
36	b	26	74.875	23.183	35.5	-23.4	140.5	38.6	36.1
37	a	8	73.718	0.033	41.1	32.0	332.3	111.8	218.1
37	b	4	73.845	0.028	41.1	-32.1	332.3	68.2	51.9
38	a	32	75.962	0.017	32.4	-51.2	347.9	126.1	243.8
38	b	8	76.170	0.036	32.3	51.1	347.9	53.9	26.2
39	–	1	76.761	0.000	39.2	22.0	321.5	90.8	195.4
40	a	29	77.112	0.032	31.3	49.6	351.7	53.3	20.6
40	b	27	77.372	0.035	31.6	-49.2	351.7	126.7	249.5
41	a	24	72.104	12.869	34.4	45.6	238.8	54.5	31.1
41	b	23	84.525	12.467	34.5	-45.2	238.8	125.8	238.6
42	–	1	78.861	0.000	42.8	9.1	358.3	129.3	248.5
43	–	1	78.963	0.000	30.9	-17.1	318.6	88.0	92.5
44	–	1	79.122	0.000	41.9	29.0	50.4	64.4	41.4
45	a	15	77.371	10.701	31.6	-18.2	351.6	122.9	217.8
45	b	4	88.605	0.018	31.8	18.5	351.5	57.3	52.6
46	–	1	80.169	0.000	37.3	-40.4	7.0	69.8	46.0
47	–	1	80.265	0.000	37.7	-14.3	40.1	118.6	248.4
48	–	1	81.485	0.000	31.8	-20.5	49.4	111.9	217.5
49	a	5	81.571	0.021	31.9	18.2	352.2	56.8	51.6
49	b	5	81.720	0.025	32.2	-18.1	352.1	123.2	218.4
50	a	7	83.936	0.036	40.0	-29.8	52.6	118.1	226.8

Nr.	Sub-cluster	Cluster-größe	E_{ges} [kJ/mol]	RMS [kJ/mol]	ω [°]	τ [°]	ϕ [°]	θ [°]	ψ [°]
50	b	4	84.782	0.036	40.0	29.8	52.6	61.8	43.3
51	a	5	84.213	0.041	32.8	1.4	150.8	140.0	210.2
51	b	9	84.311	0.037	32.8	-1.4	150.8	40.0	59.8
52	a	3	79.985	0.020	31.2	58.5	270.5	107.8	214.9
52	b	4	87.936	0.040	31.4	-58.1	270.5	71.4	55.2
53	a	14	88.121	0.029	34.9	-48.9	134.1	62.7	62.3
53	b	13	88.225	0.031	35.0	49.0	134.1	117.3	207.7
54	–	1	88.422	0.000	33.3	-54.0	20.9	100.6	249.6
55	a	3	88.515	0.012	30.5	-1.4	146.3	41.7	65.6
55	b	7	88.721	0.021	30.4	1.5	146.3	138.3	204.3
56	–	2	88.773	2.407	33.9	-55.6	48.0	106.5	253.3
57	a	9	93.155	0.023	27.8	5.1	147.2	137.1	197.7
57	b	6	93.183	0.022	27.9	-5.1	147.2	42.9	72.2
58	a	6	92.463	0.046	45.5	22.9	154.2	117.0	218.8
58	b	11	94.198	0.026	45.3	-22.9	154.2	63.0	51.1
59	a	1	94.525	0.000	32.7	21.9	200.3	43.6	49.4
59	b	6	94.611	0.035	32.8	-21.9	200.3	136.4	220.6
60	–	2	94.877	0.016	37.9	-40.0	6.4	68.9	46.9
61	a	2	94.833	0.016	28.1	5.3	192.6	37.9	53.3
61	b	2	94.952	0.022	28.1	-5.3	192.7	142.1	216.7
62	a	19	95.731	0.050	32.8	50.0	340.2	77.2	50.5
62	b	10	95.835	0.023	32.9	-49.9	340.2	102.8	219.5
63	–	1	97.329	0.000	32.0	-50.5	199.2	76.1	40.0
64	a	3	102.394	0.019	45.7	-22.2	155.1	62.6	51.0
64	b	7	102.518	0.025	45.7	22.3	155.1	117.4	219.0
65	a	2	80.126	0.007	31.3	-58.5	270.5	72.2	55.1
65	b	2	127.620	0.062	31.8	58.9	270.6	105.8	214.4
66	a	1	103.906	0.000	30.9	56.0	270.6	98.2	213.9
66	b	1	104.117	0.000	30.8	-56.0	270.6	81.8	56.1
67	–	2	105.267	0.041	27.3	3.4	192.5	37.1	52.8
68	a	1	105.499	0.000	44.3	17.7	20.0	55.2	56.0
68	b	1	105.760	0.000	44.3	-17.6	20.0	124.8	214.0
69	–	1	105.991	0.000	37.3	44.6	137.3	113.8	211.2
70	a	1	105.964	0.000	39.3	-4.6	14.5	62.0	355.9

Nr.	Sub-cluster	Cluster-größe	E_{ges} [kJ/mol]	RMS [kJ/mol]	ω [°]	τ [°]	ϕ [°]	θ [°]	ψ [°]
70	b	1	106.218	0.000	39.4	4.6	14.4	118.0	274.1
71	–	1	108.158	0.000	36.7	41.7	6.4	109.0	224.0
72	a	1	109.764	0.000	33.3	-22.7	202.5	135.0	223.8
72	b	1	109.908	0.000	33.2	23.0	202.5	45.1	46.1
73	–	2	112.885	0.036	30.1	-52.3	345.9	118.1	239.1
74	–	2	113.858	13.831	34.1	-52.1	341.3	112.1	228.5
75	a	1	115.015	0.000	20.0	-0.2	54.8	81.5	250.0
75	b	4	115.203	0.035	20.0	0.8	54.8	98.5	20.0
76	–	1	116.189	0.000	49.3	24.7	39.9	72.3	32.7
77	–	1	116.859	0.000	34.5	-51.9	341.7	112.7	229.8
78	–	1	119.752	0.000	24.5	49.6	359.3	66.6	78.1
79	–	3	121.065	0.040	35.6	27.5	134.4	132.5	223.5
80	–	1	121.527	0.000	35.6	27.0	134.1	132.4	223.5
81	–	1	121.560	0.000	28.0	57.2	270.5	90.1	211.2
82	–	1	122.756	0.000	34.9	-52.0	341.8	112.9	230.1
83	–	1	124.986	0.000	36.5	-27.9	47.3	130.0	227.5
84	–	1	126.536	0.000	24.6	-13.0	352.5	144.2	152.3
85	–	2	128.343	8.067	34.3	51.9	196.9	114.4	217.0
86	–	1	133.189	0.000	14.8	-27.9	118.8	128.2	64.1
87	–	1	134.078	0.000	34.8	-28.0	135.9	46.3	44.2
88	–	2	136.190	0.018	46.5	-18.4	22.2	117.2	224.4
89	–	1	137.888	0.000	35.1	53.2	198.3	112.9	220.5
90	–	1	138.495	0.000	39.2	-29.7	49.0	122.1	230.6
91	–	1	138.864	0.000	40.2	14.9	43.1	77.8	9.6
92	–	1	142.673	0.000	44.0	20.4	156.5	119.2	224.5
93	–	1	152.546	0.000	17.2	55.9	193.9	49.4	344.3

ANHANG E

Physikalische Daten der Adsorptionsplätze

Die hier für die Adsorptionsplätze α , β und γ tabellarisch aufgeführten Daten umfassen die folgenden Eigenschaften: Die Partialladungen des Thionins abgekürzt durch das entsprechende Atomsymbol, die Abstände des Thioninmittelpunktes zum Superkäfizentrum (d_{sc}), zum nächsten und zum zweitnächsten 12-T-Fenstermittelpunkt (d_{w1} , d_{w2}), die Gesamtenergie (E_{ges}) inklusive ihrer Aufschlüsselung in Wirt-Wirt-, Wirt-Gast- und Gast-Gast-Wechselwirkungsanteile (E_{WW} , E_{WG} , E_{GG}), sowie die Abstände des Chloridions zu den Aminowasserstoffatomen H_{21} und H_{22} ($d_{Cl-H_{21}}$, $d_{Cl-H_{22}}$). Dabei werden jeweils die Daten für beide im Verlauf des AGOLMs spiegelbildlich auftretenden Positionen des Thionins angegeben. In Klammern hinter der Adsorptionsplatzbezeichnung (α_1 , α_2 , β_1 , ...) wird die Nummer der in Tab. 1 und 2 entsprechenden Cluster angegeben. Bezüglich der hier nicht aufgeführten strukturellen Koordinaten sei auf Anhang D verwiesen.

Tabelle 1: Zusammenstellung der physikalischen Eigenschaften der Adsorptionsplätze α , β , γ , aufgeschlüsselt in die zueinander spiegelbildsymmetrischen Strukturen 1,2. Die Abkürzungen werden in vorstehendem Text erläutert. Partialladungen sind in Elementarladungen angegeben, Energien in kJ/mol und Abstände in Å.

Größe	α_1 (1a)	α_2 (1b)	β_1 (2a)	β_2 (2b)	γ_1 (3a)	γ_2 (3b)
S ₁	-0.0308	-0.0318	-0.2836	-0.2777	0.0055	0.0061
C ₂	-0.1340	-0.1317	-0.1386	-0.1425	-0.1597	-0.1710
C ₃	-0.1304	-0.1267	-0.1404	-0.1398	-0.1299	-0.1315
C ₄	0.3212	0.3194	0.2477	0.2456	0.3351	0.3233
C ₅	0.2846	0.2830	0.2307	0.2309	0.3029	0.2957
C ₆	-0.2600	-0.2612	-0.2826	-0.2867	-0.2339	-0.2370
C ₇	-0.2579	-0.2609	-0.2739	-0.2719	-0.2331	-0.2357
N ₈	-0.6893	-0.6855	-0.4996	-0.5004	-0.7402	-0.7355

Größe	α_1 (1a)	α_2 (1b)	β_1 (2a)	β_2 (2b)	γ_1 (3a)	γ_2 (3b)
C ₉	0.4344	0.4345	0.4418	0.4386	0.3948	0.3813
C ₁₀	-0.1447	-0.1429	-0.1113	-0.1101	-0.1573	-0.1615
C ₁₁	0.4192	0.4231	0.4381	0.4389	0.3877	0.3897
C ₁₂	-0.2027	-0.1999	-0.0749	-0.0753	-0.1931	-0.1850
H ₁₃	0.2446	0.2447	0.2040	0.2051	0.1208	0.1226
H ₁₄	0.2291	0.2291	0.1945	0.1970	0.2606	0.2603
C ₁₅	-0.2170	-0.2184	-0.2770	-0.2825	-0.1985	-0.2031
C ₁₆	-0.1902	-0.1928	-0.2496	-0.2478	-0.1817	-0.1864
N ₁₇	-0.7473	-0.7490	-0.6709	-0.6725	-0.7552	-0.7469
N ₁₈	-0.7333	-0.7359	-0.7165	-0.7121	-0.7226	-0.7200
H ₁₉	0.0933	0.0941	0.1034	0.1022	0.1045	0.1056
H ₂₀	0.0770	0.0784	0.1738	0.1723	0.0703	0.0708
H ₂₁	0.4932	0.4935	0.4023	0.4001	0.3567	0.3539
H ₂₂	0.3991	0.3974	0.5059	0.5041	0.5149	0.5113
H ₂₃	0.4548	0.4545	0.4044	0.4067	0.4027	0.4015
H ₂₄	0.3993	0.3995	0.4187	0.4187	0.4146	0.4148
H ₂₅	0.1703	0.1690	0.1847	0.1849	0.2608	0.2611
H ₂₆	0.2023	0.2037	0.1897	0.1880	0.2155	0.2188
Q ₂₇	0.3058	0.3041	0.3294	0.3297	0.3269	0.3383
Q ₂₈	0.1162	0.1156	0.1183	0.1173	0.1273	0.1307
Q ₂₉	0.0933	0.0929	0.1314	0.1396	0.1038	0.1277
d_{sc}	3.3574	3.3446	3.5588	3.5541	3.9791	3.9739
d_{w1}	3.2011	3.2158	4.5208	4.5348	4.2663	4.2783
d_{w2}	5.7800	5.7500	4.8452	4.8336	4.9139	4.9010
E_{ges}	0.0678	1.8121	2.0765	4.9538	4.4055	6.3800
E_{WW}	498.1256	497.9801	486.2047	486.8167	480.3153	480.6035
E_{WG}	-319.277	-318.186	-297.296	-297.863	-291.938	-292.262
E_{GG}	-178.779	-177.981	-186.832	-183.999	-183.971	-181.961
$d_{Cl-H_{21}}$	2.1819	2.1825	3.5272	3.5296	3.6903	3.6914
$d_{Cl-H_{22}}$	3.7459	3.7466	2.1324	2.1364	2.1133	2.1156

ANHANG F

Verwendete Hilfsmittel

Die folgenden Hilfsmittel wurden für die Erstellung dieser Arbeit verwendet:

- Alle molekulardynamischen Simulationen wurden mit einem von U. Schmitt ursprünglich entwickelten und vom Autor erheblich erweiterten Fortran 77 Programm durchgeführt. Die entstehenden Rohdaten wurden mittels selbstgeschriebener Perl-Programme (<http://www.perl.com/>) ausgewertet. Durch Perl-Programme wurde auch eine weitgehende Automatisierung der in dieser Arbeit beschriebenen Algorithmen erreicht.
- Die quantenchemischen Rechnungen wurden auf dem Hessischen Höchstleistungsrechner *Heiping* (VPP 300/6 der Firma Siemens Nixdorf) durchgeführt. Alle anderen Simulationen und Rechnungen liefen auf einem unter Linux betriebenen PentiumPro-SMP-System (MD-Simulationen und Rechnungen zur Auswertung) des Arbeitskreises.
- Der Text dieser Arbeit wurde mit dem Program *LyX* erstellt (Version 1.1.5.1, <http://www.lyx.org/>). Die Abbildungen wurden zum größten Teil mit dem Plotprogramm *Gnuplot* (Version 3.7.1, <http://www.gnuplot.org/>) erzeugt. Zeichnungen wurden mit dem Vektorzeichenprogramm *XFig* (Version 3.2.2, <http://www.xfig.org/>) generiert. Die Molekülgrafiken wurden mit dem im Arbeitskreis entwickelten Visualisierungsprogramm *Molcad II* (M. Keil) erstellt.

Lebenslauf

Name:		Marco Müller
Geburtsdatum:		22.04.1969
Geburtsort:		Braunschweig
Familienstand:		ledig
Schule:	1975 - 1979	Philipp-Reis-Grundschule Wiesbaden
	1979 - 1985	Gerhart-Hauptmann-Gymnasium Wiesbaden
	1985 - 1988	Carl-von-Ossietzky-Schule Wiesbaden
Studium:	WS 1988/89 - WS 1994	Chemiestudium an der Technischen Hochschule Darmstadt
	1.10.1991 - 30.06.1992	Erasmusstudent an der University of East Anglia, Norwich
	28. November 1994	Diplom-Hauptexamen
Promotion:	seit 1. Januar 1995	Arbeitskreis von Prof. Dr. J. Brickmann Institut für Physikalische Chemie, TU Darmstadt
	01/1995 bis 09/1995	wissenschaftliche Hilfskraft
	seit 1. Oktober 1995	Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Rahmen des DFG-Schwerpunktes „Nanoporöse Kristalle“

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, daß ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Darmstadt, 5. Oktober 2000